

**VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON ANORGANISCHEN
SECHSRINGHETEROCYCLEN MIT HYDRAZIN ALS
RINGBAUSTEIN**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Lothar Steger
aus Erfurt**

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON ANORGANISCHEN
SECHSRINGHETEROCYCLEN MIT HYDRAZIN ALS
RINGBAUSTEIN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereiches Chemie
der
Freien Universität Berlin

vorgelegt
von
Lothar Steger
aus Erfurt

1976



1. Gutachter : Professor Dr. U. Engelhardt

2. Gutachter : Professor Dr. H. L. Krauss

Tag der mündlichen Prüfung : 30.8.1976

Meinen lieben Kindern

Jessica und André

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof.Dr. U.Engelhardt ausgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof.Dr. U.Engelhardt, danke ich für das stetige Interesse und die zahlreichen Ratschläge, mit denen er diese Arbeit förderte.

Mein besonderer Dank gilt allen Kollegen und Institutsangehörigen, die mir bei der Aufnahme von Spektren und vielem anderen geholfen haben.

A. Allgemeiner Teil

I. Überblick und Problemstellung

1. Erste Schritte in die Chemie der anorganischen Heterocyclen 11
2. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit 13
3. Einteilung und Nomenklatur anorganischer Ringverbindungen 19
4. Überblick über bisher bekannte anorganische Heterocyclen mit Hydrazin als Ringbaustein 21

II.

1. Neuartige Synthesewege zur Darstellung von phosphorhaltigen Ringsystemen mit Hydrazin als Ringbaustein
 - a) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithiooxy-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans 28
 - b) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxy-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans 32
 - c) Versuche zur Darstellung des 1-Phenoxy-1-thiooxy-4-phenyl-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans 48
2. Darstellungen von neuartigen Sechsringverbindungen mit Hydrazin, Phosphor und Silicium als Ringbausteinen
 - a) Darstellung des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thiooxy-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans 52
 - b) Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thiooxy-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans 65
 - c) Versuche zur Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phen-

oxy-4-oxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phosphacyclohexans	73
3. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und des Dihydrazido-thiophosphorsäurephenylesters mit Phenylbordichlorid	74
4. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters mit Sulfurylchlorid	86
III. Zusammenfassung	96
B. <u>Experimenteller Teil</u>	
I. Apparatives	
1. Die Hochvakuumapparatur	97
2. Die Verdünnungsapparatur	99
3. Schwingungsspektren	101
4. Kernresonanzspektren	101
5. Massenspektren	102
6. Elementaranalyse	102
7. Röntgenbeugungsaufnahmen	102
II. Ausgangsverbindungen und Analysenverfahren	
1. Herkunft und Reinheit der verwendeten Ausgangsverbindungen	103
2. Spezielle Analysenverfahren	106
III. Versuchsbeschreibungen	
1. Darstellungen von phosphorhaltigen Ringsystemen mit Hydrazin als Ringbaustein	
a) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-	

2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans	109
b) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans	
α) Darstellung des Dichlorooxophosphorsäurephenylesters	110
β) Darstellung des Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters	110
γ) Darstellung des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters	111
δ) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans	112
c) Versuche zur Darstellung des 1-Phenoxy-1-thiooxy-4-phenyl-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans	
α) Mit dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt	112
β) Mit dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt	
2. Darstellung von neuartigen Sechsringverbindungen mit Hydrazin, Phosphor und Silicium als Ringbausteinen	
a) Darstellung des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thiooxy-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans	
α) Aus dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester	114
β) Aus dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester	114
b) Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thiooxy-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans	
α) Aus dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphor-	

	Seite
säurephenylester	115
B) Aus dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester	116
c) Versuch der Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy- 4-oxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclo- hexans	117
3. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thio- phosphorsäurephenylesters und Dihydrazidothiophos- phorsäurephenylesters mit Phenylbordichlorid	
a) Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephe- nylester als Ausgangsprodukt	
α) Umsetzung in der Verdünnungsapparatur	117
B) Umsetzung durch paralleles Zutropfen der Reaktanden unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungs- mittels	118
b) Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt	119
4. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thio- phosphorsäurephenylesters mit Sulfurylchlorid	
a) Mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphor- säurephenylester im Überschuß	119
b) Mit Sulfurylchlorid im Überschuß	120
c) Mit äquimolaren Mengen	121
C. <u>Literaturverzeichnis</u>	122

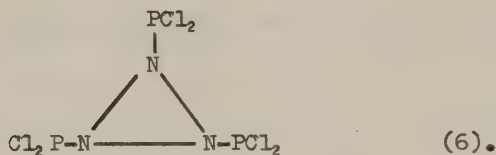
A. Allgemeiner Teil

I. Überblick und Problemstellung

1. Erste Schritte in die Chemie der anorganischen Heterocyclen

Der Beginn der Chemie der anorganischen Heterocyclen, also Ringsystemen, in denen kein Kohlenstoff enthalten ist, reicht in die Anfänge der modernen Chemie zurück. Waren es doch die großen Chemiker Liebig und Wöhler die 1834 mit der Darstellung des "Chlorphosphorstickstoffs" (1) (systematischer Name 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorocyclotriphosphazen) eine Entwicklung einleiteten, die heute durch eine steigende Zahl an Veröffentlichungen und Publikationen mehr und mehr wissenschaftliches und technisches Interesse gewinnt. Meilensteine in der historischen Entwicklung der anorganischen Heterocyclenchemie waren 1835 die Darstellung des Cyclotetrathiazens von Gregory (2) und Soubeiran (3), 1875 die Synthese des Trimetaphosphates von Lindboom (4) und 1880 die Darstellung des Tetrametaphosphates von Glatzel (5). Interessant für die Themenstellung dieser Arbeit ist die Entwicklung und Strukturvorstellungen des "Chlorphosphorstickstoffs". Während Wöhler und Liebig nur über die Darstellung berichteten, versuchten in späteren Arbeiten Wissenschaftler auf Grund gesicherter Elementaranalysenwerte und

Molmassenbestimmungen Strukturvorschläge zu entwickeln. Wichelhaus schlägt 1870 als Strukturformel einen Dreiring vor, der als anorganischer Isocyclus mit Hydrazin als Ringbaustein aufzufassen ist



Aber schon 1895 postulierte Stock in einer brillianten Serie von Veröffentlichungen (7,8,9) die erst viel später bewiesene Struktur des 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorocyclotriphosphazens.

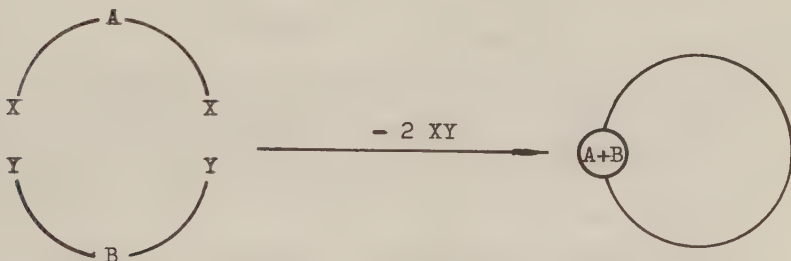
Weitere Schritte in der historischen Entwicklung waren zu Beginn dieses Jahrhunderts die Arbeiten von Michaelis 1903 über das Diäthylamid der Trimetaphosphorsäure (10), 1905 von Diltney über das Hexaphenylcyclotetrasiloxan (12,13).

Bedeutsam war die Entdeckung und Strukturklärung des Borazols von Stock und Pohland (14,15), die den Beweis erbrachten, daß die Ringstruktur in der unbelebten Natur ein häufig anzutreffendes Bauprinzip ist. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden hunderte von neuen Ringen angegeben, viele unerwartete Reaktionen entdeckt und etliche Strukturbestimmungen mit Hilfe aller modernen Untersuchungsmethoden durchgeführt.

2. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung zur Darstellung neuer Nichtmetallverbindungen, und zwar speziell anorganischer Heterocyclen mit Hydrazin als Ringbaustein, sollte in dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, solche Sechsringsysteme mit neuartigen Elementanordnungen zu synthetisieren.

Allgemein läßt sich das Verfahren zur Herstellung von anorganischen Ringsystemen durch Zusammenfügen verschiedener Baueinheiten erklären :



Schema 1

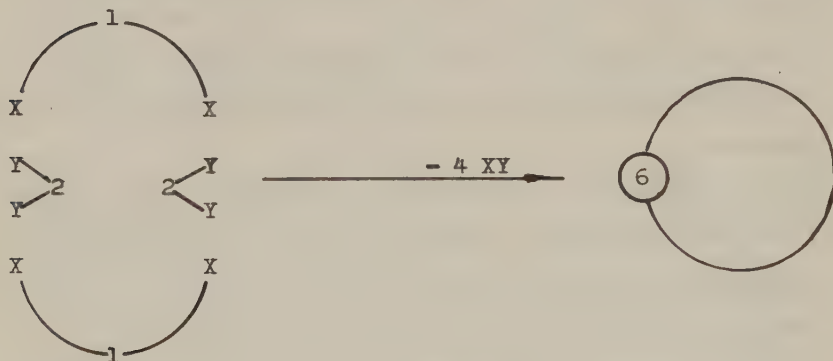
Dabei bedeuten :

A,B = A und B stellen die Anzahl der Kettenglieder des jeweiligen Bausteins dar

X = funktionelle Gruppe an einem Atom wie z.B. Bor, Silicium, Phosphor oder Schwefel

Y = funktionelle Gruppe an einem Atom, in der Regel Wasserstoff.

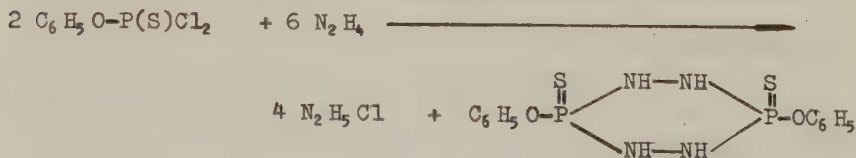
Es bestehen nun verschiedene Variationsmöglichkeiten Sechsringsysteme zu erreichen. Sehr häufig wurde bei Ringsynthesen nach folgendem Bauprinzip verfahren :



Schema 2

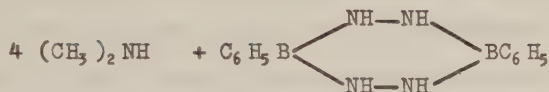
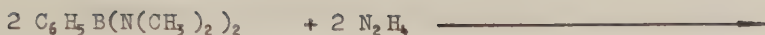
Als Bauelement Y-2-Y wurde bei den Darstellungen von Sechsringheterocyclen mit Hydrazin als Ringbaustein stets Hydrazin selbst verwendet. Typische Beispiele dafür sind die Darstellungen von

1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphosphacyclohexan (16), (17)



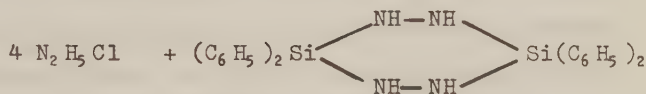
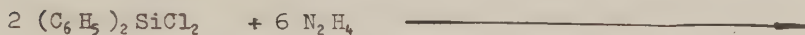
Gleichung 1

oder von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetraza-3,6-dibora-cyclohexan



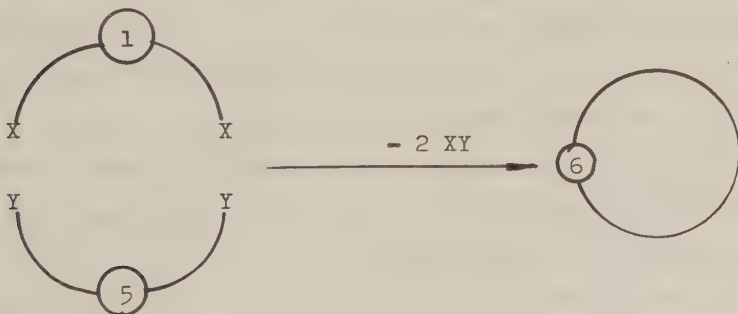
Gleichung 2 (18)

oder von 1,4-Tetraphenyl-2,3,5,6-tetraza-1,4-disila-cyclohexan (19)



Gleichung 3 .

In dieser Arbeit sollte versucht werden nach folgendem Bauprinzip neuartige Elementanordnungen im Sechsring herzustellen



Schema 3 .

Als Bauelemente Y-5-Y bieten sich die unsubstituierten Dihydrazide der entsprechenden Nichtmetalle an, um dann

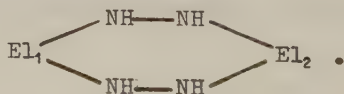
mit verschiedenen Molekülen X-l-X Ringschlußreaktionen durchzuführen. Dies könnte dann zu einer Vielfalt an Variationsmöglichkeiten in den Baueinheiten X-l-X und Y-5-Y führen. Präparativ sind dieser Kombinationsvielfalt Grenzen gesetzt, da in der Regel die Darstellungen der Nichtmetall-dihydrazide mit Schwierigkeiten verbunden sind.

In der Literatur (20) findet man beispielsweise nur Angaben über substituierte Dihydrazide des Siliciums. So wird über die Darstellung des Bis-(phenylhydrazido)-diphenylsilans und des Bis-(dimethylhydrazido)-diphenylsilans berichtet. Erwähnt wird die enorme Hydrolyseempfindlichkeit und der Zerfall der Substanzen beim Erhitzen auf Schmelzpunktsnähe.

Beim Dihydrazid des Schwefels, auf Grund der reduzierenden Eigenschaften der Hydrazingruppen kommt sowieso nur die Oxidationsstufe +6 des Schwefels in Frage, ist die Reindarstellung äußerst problematisch. Die Substanz konnte nur in Form einer ihrer Salze rein isoliert werden (21).

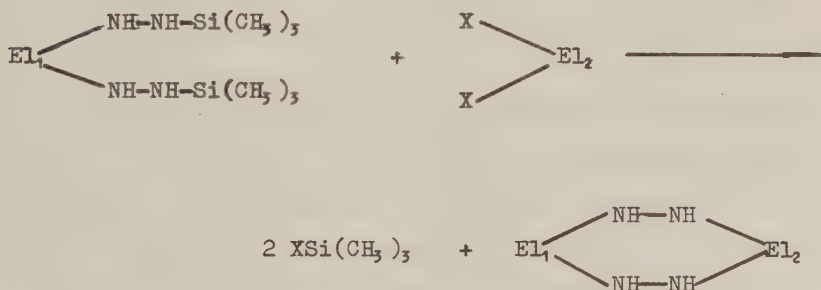
Bei der Einwirkung von Organylhrazinen auf Diaminoboranen oder Phenylbordichlorid entstehen die Dimeren, d.h. Derivate des 1,2,4,5-Tetraza-3,6-dibora-cyclohexans (22). Auch hier sind Dihydrazide des Bors nur darstellbar, wenn raumfüllende Substituenten am Stickstoff die reduzierenden Eigenschaften der Hydrazingruppen einschränken.

Auf Grund der Themenstellung dieser Arbeit sollte aber gerade versucht werden Ringsysteme zu synthetisieren, die unsubstituierte Hydrazingruppen als Ringbausteine besitzen, z.B.



Als Elemente sollen die Nichtmetalle Bor, Silicium, Phosphor und Schwefel zur Diskussion stehen. Ringsysteme in denen $El_1 = El_2$ ist, sind vom Phosphor (Gleichung 1), Bor (Gleichung 2) und Silicium (Gleichung 3) bekannt. Sechsringsysteme mit Hydrazin als Ringbaustein in denen El_1 ungleich El_2 ist, sind nicht bekannt.

Seitdem Silylierungsmittel wie z.B. Trimethylchlorsilan in der analytischen und präparativen Chemie zugänglich sind, ist es möglich die funktionelle Gruppe Y (Schema 1) zu erweitern, d.h. Wasserstoffatome an Stickstoffatomen werden durch Trimethylsilylgruppen ausgetauscht. Bei der Umsetzung von Elementdihalogeniden mit silylierten Y-5-Y Baugruppen ist es unter Umständen einfacher, anfallende Nebenprodukte von gewünschten Ringsystemen zu trennen, entsprechend Gleichung 4

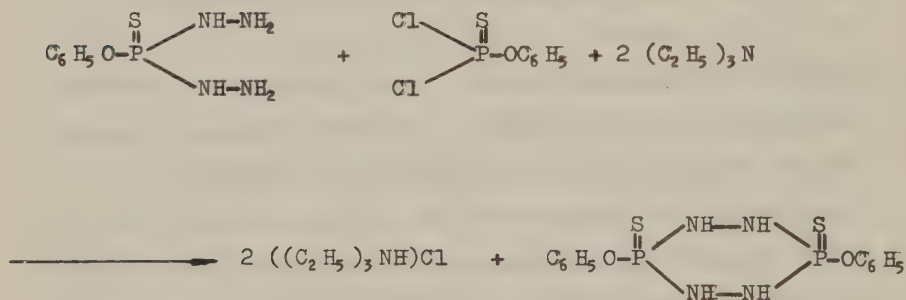


Gleichung 4

Die dabei entstehenden Halogensilane haben in der Regel niedrige Siedepunkte und können somit leicht destillativ

aus der Lösung entfernt werden.

Setzt man das nicht silylierte Dihydrazid mit Elementdihalogenu-
riden um, so muß man Chlorwasserstoffacceptoren hinzu-
fügen. Dieses Syntheseprinzip ist seit langem bekannt (23).



Gleichung 5

Der bei der Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-
2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans eingesetzte Dihyd-
razidothiophosphorsäurephenylester ist verhältnismäßig
beständig und relativ einfach in präparativ brauchbaren
Mengen herstellbar (21), (24), (25). Damit hat man als
Bauelement Y-5-Y eine Verbindung, die mit variablen X-1-X
umgesetzt werden kann. Weiterhin wurde in der Diplomarbeit
(26) das silylierte Dihydrazid, der Bis(trimethylsilylhydra-
zido)-thiophosphorsäurephenylester, in reinster Form isoliert,
so daß auch dies zur Synthese von Heterocyclen herangezogen
werden kann. Als weitere Variante sollte die Silylierung des
Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters versucht werden, um
diese Verbindung ebenfalls eventuell zum Ringschluß mit
bifunktionellen Bausteinen umzusetzen.

3. Einteilung und Nomenklatur anorganischer Ringverbindungen

Eine Einteilung der Vielfalt der chemischen Verbindungen in organische und anorganische ist seit der Wöhlerschen Harnstoffsynthese nicht mehr problemlos. Ein Trennstrich zwischen anorganischen und organischen Ringverbindungen ist meist willkürlich. In dieser Arbeit sollen alle Ringverbindungen als anorganische Ringsysteme bezeichnet werden, die kein Kohlenstoffatom im Ring selbst besitzen. Als organische Ringe sind diejenigen anzusprechen, bei denen mindestens ein Kohlenstoffatom im Ring enthalten ist. Diese Einteilung ist unabhängig von den Substituenten am Ring, wobei es durchaus möglich ist, daß Verbindungen in der Summenformel mehr Kohlenstoffatome besitzen als andere Heteroatome (außer Wasserstoff). Diese Einteilung ermöglicht jedoch keine eindeutige Aussage über die Zugehörigkeit von Ringsystemen.

Durch die verschiedenartigen Elementanordnungen im Ring sind Klassifizierungen analog der organischen Chemie nicht immer leicht zu treffen, so daß bis heute keine einheitlichen Empfehlungen hinsichtlich der Nomenklatur von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (27) vorhanden sind. Dieser Mangel an allgemein gültigen Regeln zur Bezeichnung anorganischer Ringsysteme führt zur Zeit zu einem Nebeneinander unterschiedlichster Nomenklaturen (21). Allerdings sind intensive Bestrebungen im Gange eine Nomenklatur im Ring Index (28) und in den Chemical Abstracts Subject Indices zu entwerfen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ringsysteme werden nach folgender Nomenklatur bezeichnet (29) :

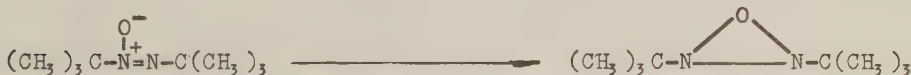
- a) Der cyclische Charakter einer Verbindung wird durch die Bezeichnung cyclo gekennzeichnet : Cyclo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphosphan.
- b) Die Bezeichnung -an wird verwendet um gesättigte Ringe zu kennzeichnen. Mit der Endsilbe -en werden ungesättigte Ringe bezeichnet.
- c) Die folgenden Bezeichnungen geben an, ob in Ringsystemen Stickstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel vorhanden sind
N = -azan, Si = -silan, P = -phosphan, S = -thian.
- d) Die Anzahl der Atome im Ring wird durch eine entsprechende Vorsilbe gekennzeichnet : di, tri, tetra usw.
- e) Die Stellung der einzelnen Atome im Ring werden durch Zahlen gekennzeichnet.
- f) Die Reihenfolge der Elemente im Namen richtet sich wie im Ringindex (30) nach fallender Gruppennummer und innerer einer Gruppe nach steigender Ordnungszahl.
- g) Substituenten, die sich an den verschiedenen Ringatomen befinden, werden vor der Vorsilbe cyclo genannt und zwar nach Stellung, Art und Anzahl der Substituenten.
- h) Die Bezeichnung der organischen Substituenten richtet sich nach Gmelin (31), wobei in allgemeinen Formeln mit R ein organischer Substituent und mit X ein Halogenatom bezeichnet wird.

4. Überblick über bisher bekannte anorganische Heterocyclen mit Hydrazin als Ringbaustein

Anorganische Heterocyclen mit Hydrazin oder N,N'-disubstituierten Hydrazinen als Ringbaustein sind schon vielfach beschrieben worden. Eine Einteilung analog der organischen Chemie nach Ringgröße (36) dürfte bei diesen Ringsystemen die Übersicht erleichtern. Die Unterteilung in kleine Ringe (Drei- und Vierringe), mittlere Ringe (Fünf- und Sechsringe) und große Ringe (Sieben- und größere Ringe) ist bei den anorganischen Ringsystemen nicht immer eindeutig zu treffen. Dies gilt wenn Nichtmetall - Hydrazinringsysteme zu größeren Molekülverbänden zusammengelagert sind. Die angesprochene Unterteilung soll sich dann stets auf den Grundringkörper beziehen.

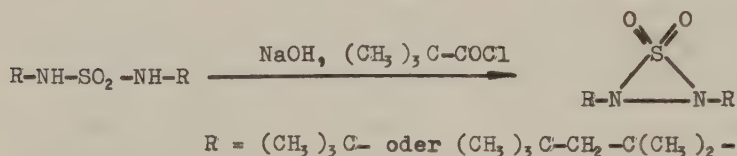
Kleine anorganische Ringsysteme mit Hydrazin als Ringbaustein sind kaum bekannt, einerseits aus Gründen der Ringspannung zum anderen, weil die entsprechenden offenkettigen Formen thermodynamisch und kinetisch begünstigt sind.

Vierringsysteme sind bis jetzt überhaupt noch nicht bekannt, während über einige Dreiringsysteme berichtet wird. So ist von Hecht und Greene (37) ein Di-tertiär-butyloxadiaziridin isoliert worden.



1973 gelang Timberlake und Hodges ein weiteres Dreiring-

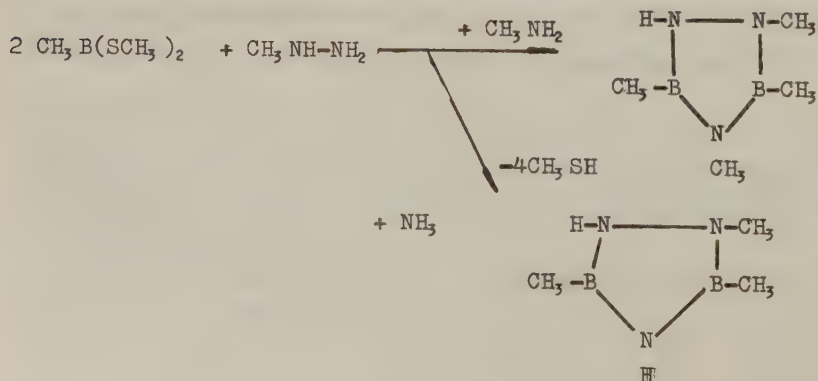
system mit Hydrazin als Ringbaustein darzustellen. Mit Hilfe von raumfüllenden Substituenten gelang es ihnen einen verhältnismäßig stabilen Ring zu isolieren (38).



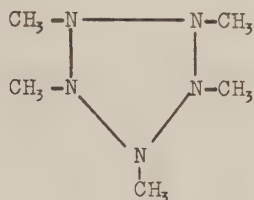
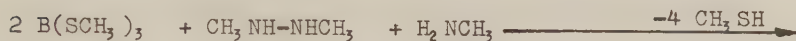
Als Beweis der Beständigkeit führen die Autoren die Wiedergewinnung des Ringsystemes aus $2n \text{ HCl}$, $2n \text{ NaOH}$, $2n \text{ NaOCH}_3$ oder 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung an (38).

Fünf- und Sechsringsysteme mit Hydrazin als Ringbaustein sind von den Elementen der III., IV. und V. Hauptgruppe bekannt. Gleichungen 1-3 geben die Darstellungen von Sechsringsystemen mit unsubstituierten Hydrazingruppen an. Ringsysteme mit substituierten Stickstoffatomen, in der Regel mit Phenyl- oder Methylsubstituenten, sind ebenfalls schon synthetisiert worden.

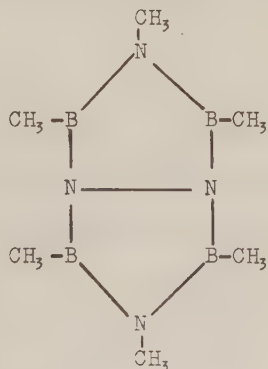
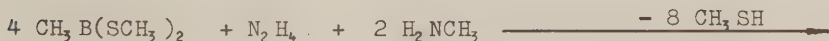
Pentaorganyl- und 2,3,4,5-Tetraorganyl-Derivate des 1,2,4-triaza-3,5-dibora-cyclopentans sind z.B. durch einfache Synthesen aus Organyl-bis(methylthio)-boranen, N,N'-Diorganylhydrazinen und Ammoniak bzw. primären Aminen zugänglich.



Ersetzt man Organyl-bis(methylthio)borane durch $B(SCH_3)_3$, dann entsteht in 60 %iger Ausbeute bei Verwendung von N,N'-dimethylhydrazin und Methylamin, 1,2,4-Trimethyl-3,5-bis(methylthio)-1,2,4-triaza-3,5-dibora-cyclopentan.

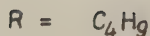
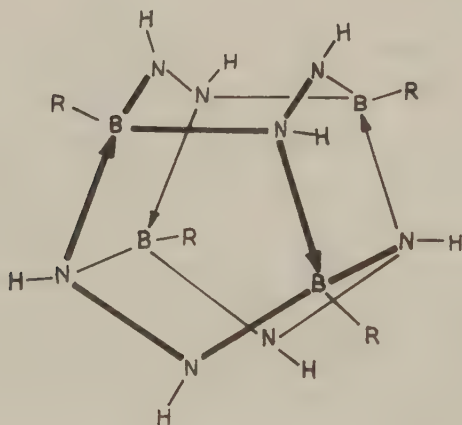


Die kondensierte Verbindung wurde durch Umsetzung des Organyl-bis(methylthio)borans mit wasserfreiem Hydrazin und Methylamin erhalten (39).



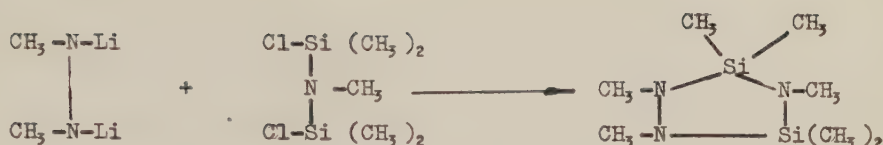
Hydrazinoborane besitzen allgemein die Neigung, sich zu

dimeren und tetrameren Formen (Sechsring- bzw. Käfigsysteme) zusammenzulagern. Bei den tetrameren Hydrazinoboranen ist die pentacyclische Käfigstruktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert (40).

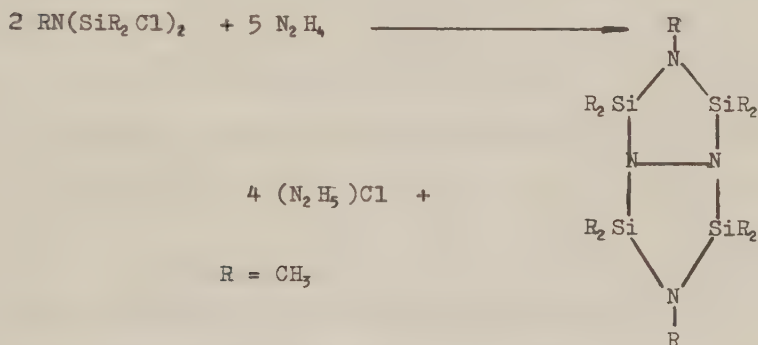


In analogen Verbindungen $(HBNCH_3NCH_3)_4$ und $(HBNHNCH_3)_4$, dürfte ebenfalls die Käfigstruktur zu erwarten sein. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch thermische Stabilität aus.

Bei der Umsetzung von N,N'-Dilithio-N,N'-dimethylhydrazin mit 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan erhält man Heptamethyl-Fünfringsysteme (41).



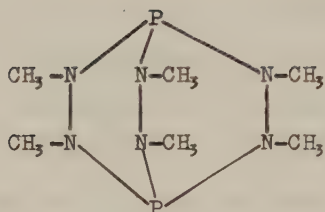
Setzt man dagegen 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan mit wasserfreiem Hydrazin in Petroläther um, so erhält man die kondensierte Silicium-Ringverbindung.



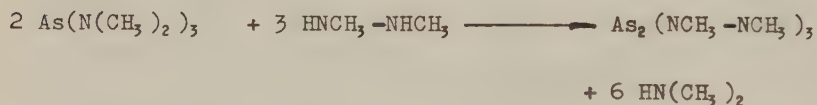
Dem Silicium entsprechende Germanium-Ringsysteme wurden durch Umsetzung bifunktioneiler Derivate des Germaniums mit Hydrazin hergestellt (42).

Derivate der Phosphorsäure waren die ersten anorganischen Hydrazin-Heterocyclen. Bei der direkten Umsetzung stöchiometrischer Mengen an Phenoxyposphoryldichlorid bzw. Phenoxothiophosphoryldichlorid mit wässrigem Hydrazinhydrat (Gleichung 1) erhält man den Dihydrazidodimetaphosphorsäurephenylester. Interessant ist auch hier die bicyclische Käfigverbindung (46).

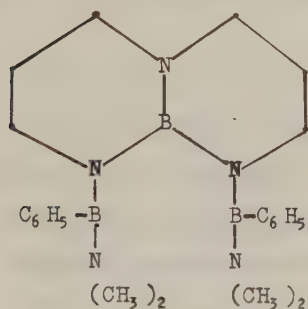


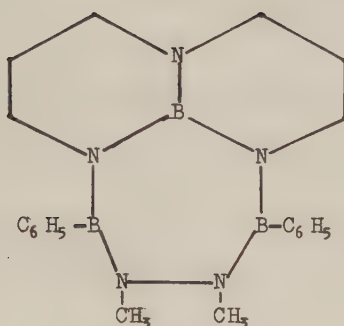


Eine entsprechende Arsenverbindung, das 2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-1,4-diarsa-2,3,5,6,7,8-hexaza-(2,2,2)-bicyclooctan, ist darstellbar durch Umsetzung von überschüssigen 1,2-Dimethylhydrazin mit Tris(dimethylamino)-arsan (43).



Einige große Ringsysteme mit Hydrazin als Ringbaustein sind bekannt. So wird über die Darstellung eines anorganischen Siebenringes berichtet, der Teil eines tricyclischen organischen Systems ist (44).





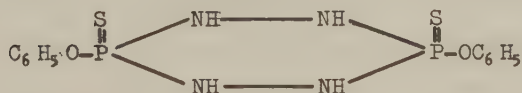
Ein Achtringssystem mit Hydrazin als Ringbaustein erhält man durch Umsetzung von 1,2-Bis(chlordisulphenyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester mit Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester und Triäthylamin. Dieses Ringsystem hat den systematischen Namen 1,2,5,6,3,4,7,8-Tetrathiatetrazacyclo-octan-3,4,7,8-tetracarbonsäuretetraäthylester (45).

II. Eigene Ergebnisse

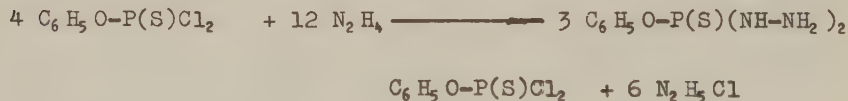
1. Neuartige Synthesewege zur Darstellung von phosphorhaltigen Ringsystemen mit Hydrazin als Ringbaustein

a) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans

Über cyclische Verbindungen der Phosphorsäure des Types



wurde schon vielfach berichtet (16), (17), (21), (23). In der Regel wurde zur Darstellung dieses Ringsystemes nach Schema 2 analog Gleichung 1 verfahren. Als Konkurrenzreaktion wurde aber stets, unter Verminderung der Ausbeute des Ringproduktes, das offenkettige Dihydrazid mitgebildet.

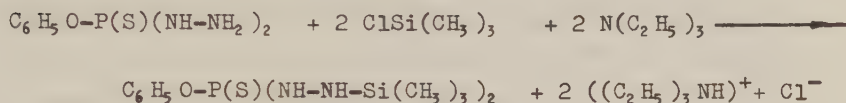


Gleichung 6

Eine Verbesserung der Ausbeuten an reiner Ringverbindung erhielt man durch Einsetzen des offenkettigen Dihydrazides als Ausgangsprodukt analog Gleichung 5 (23).

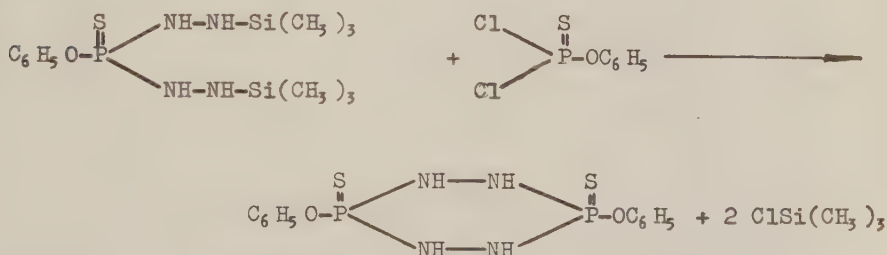
Die höchsten Ausbeuten an Ringprodukt erhält man, wenn man

den in der Diplomarbeit (26) isolierten Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester mit dem Dichlorophosphorsäurephenylester direkt umgesetzt. Das silylierte Dihydrazid läßt sich gemäß Gleichung 7 darstellen.



Gleichung 7

Durch Destillation mit Hilfe eines Säbelkolbens am Hochvakuumumpstand (Abbildung Nr.35) kann man es leicht in reiner Form isolieren. Setzt man diesen festen Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester (Fp. 37-39°C) mit äquimolekularen Mengen an Dichlorothiophosphorsäurephenylester um, so erhält man in 90 %igen Ausbeuten das gewünschte Ringsystem.



Gleichung 8

Die Umsetzung analog Gleichung 8 erfolgte in absolutem Chloroform, wobei die Ausgangssubstanzen jeweils in genügender Menge des Lösungsmittels gelöst und parallel zum siedenden Chloroform zugetropft werden müssen. Während des Eintropfens wurde das Lösungsmittel laufend abdestilliert.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte unter Abdestillation des Lösungsmittels und Reinigung am Hochvakuumpumpstand bei Raumtemperatur. Aus dem öligen Rohprodukt fällt dann allmählich eine weiße kristalline Substanz aus. Durch Umkristallisation aus Äther erhält man weiße Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 177-180°C haben.

Der Struktur- und Konstitutionsbeweis des Ringsystemes erfolgte durch spektroskopische und analytische Methoden.

Die C-H-N-Analyse ergab die Werte :

C = 36,38% (38,70%), H = 3,87% (3,78%), N = 14,35% (15,04%)
(theoretische Werte in Klammern).

Das Massenspektrum zeigt einen ausgeprägten Molpeak beim theoretischen Wert von 372.

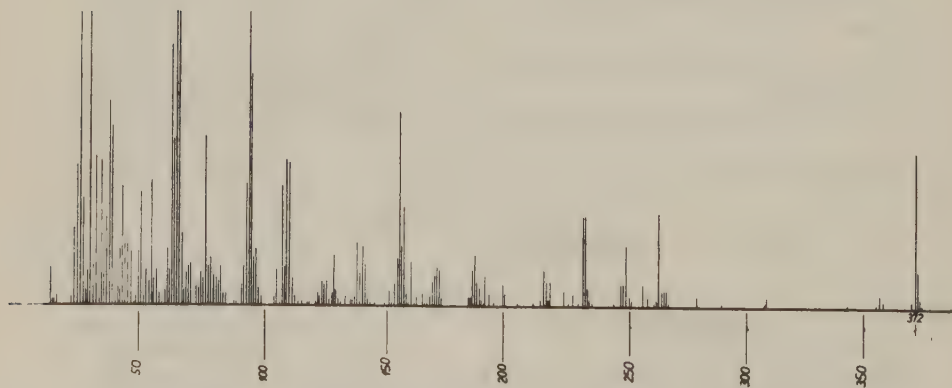


Abbildung Nr.1

Massenspektrum des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans.

Das Infrarotspektrum (Abbildung Nr.2) der Ringverbindung besitzt die erwarteten und zum Teil zuordenbaren Schwingungsbanden (21), charakteristisch die NH-Streckschwingungen bei $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ und starken Aromatschwingungen bei 1595 , 1490 , 1450 cm^{-1} . Auf Grund des Vergleiches mit Spektren der Konfigurationsisomere des Ringsystemes (32), dürfte auch an der nach Gleichung 8 dargestellten Verbindung bezüglich der Phenoxy- und Schwefelgruppen am Ring Konfigurations- (cis oder trans Stellung) und Konformationsisomerie (axiale oder äquatoriale Anordnung) zu diskutieren sein.

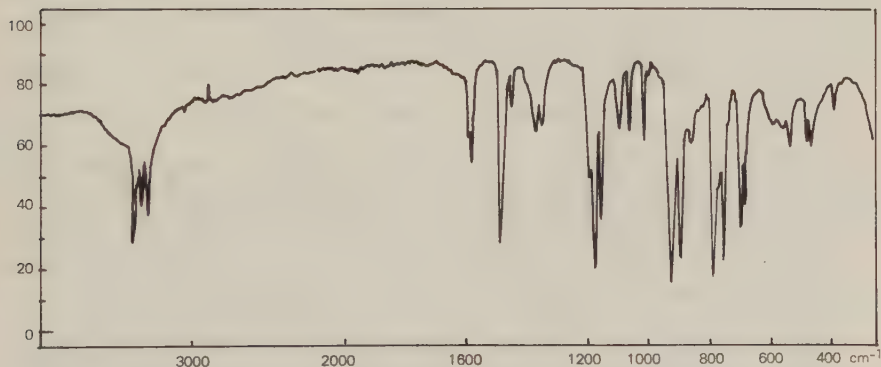


Abbildung Nr.2

Infrarotspektrum des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans.

Bei der auf neuartigen Syntheseweg dargestellten Ringverbindung handelt es sich um ein Isomerengemisch, was anhand des

Infrarotspektrums erkannt und dünnschichtchromatographisch bestätigt werden konnte (26).

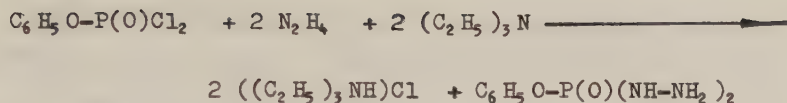
b) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-
1,4-diphospha-cyclohexans

In Analogie zu den Synthesemöglichkeiten des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans sollten bei der Darstellung des gleichen Ringsystemes, nur mit Sauerstoff statt Schwefel als Substituent am Phosphor, keine größeren präparativen Schwierigkeiten zu erwarten sein.

Dies wird auch dadurch unterstützt, daß diese Ringverbindung bekannt und gut beschrieben ist (17), (21).

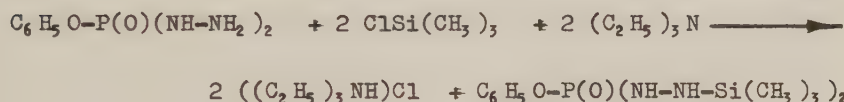
Die Darstellung dieses Ringsystemes erfolgte aber stets nach dem Schema 2, also durch Umsetzung von Hydrazin mit Dichlorooxophosphorsäurephenylester in Gegenwart eines Chlorwasserstoffacceptors, in der Regel Pyridin oder Triäthylamin.

Andere Synthesemöglichkeiten werden in der Literatur nicht erwähnt. Rein theoretisch sollte es möglich sein, den gewünschten Ring über den offenkettigen Dihydrazidooxophosphorsäurephenylester und andererseits über das entsprechend zweifach silylierte - noch unbekannte - Produkt, den Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylester, herzustellen. Die Darstellung des Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters aus 95 %igen Hydrazin und Dichlorooxophosphorsäurephenylesters gemäß Gleichung 9 (33)



Gleichung 9

führte zu einem Rohprodukt, aus welchem es nicht möglich war den reinen Dihydrazidooxophosphorsäurephenylester zu isolieren, so daß diese Verbindung als Ausgangsprodukt für Ringsynthesen entfällt. Versuche das erhaltene Rohprodukt mit überschüssigem Trimethylchlorsilan umzusetzen und gemäß Gleichung 10 direkt zum Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxo-phosphorsäurephenylester zu gelangen, scheiterten.



Gleichung 10

Die Reinigung des nach der Umsetzung und Aufarbeitung anfallenden Öles durch Umkristallisation bzw. Destillation führte stets zu gelben Zersetzungsprodukten.

Naheliegend war es, die Reaktion gemäß Gleichung 9 unter strengem Feuchtigkeitsausschluß, also mit absolutierten Lösungsmitteln, absolutem Hydrazin und in Inertgasatmosphäre durchzuführen und das dann erhaltene Rohprodukt mit Trimethylchlorsilan direkt umzusetzen.

Es wurde dabei so verfahren, daß der frisch destillierte Dichlorooxophosphorsäurephenylester in 700 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und als Chlorwasserstoffacceptor Tri-

äthylamin hinzugefügt wurde. Unter Stickstoffatmosphäre, Rühren und Eiskühlung wurden in ca. 2 Stunden abs. Hydrazin in Verdünnung mit abs. THF zugetropft. 20 Stunden wurde nachgerührt, der dickflockige Triäthylaminhydrochloridniederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und flüchtige Verunreinigungen am Hochvakuumpumpstand entfernt.

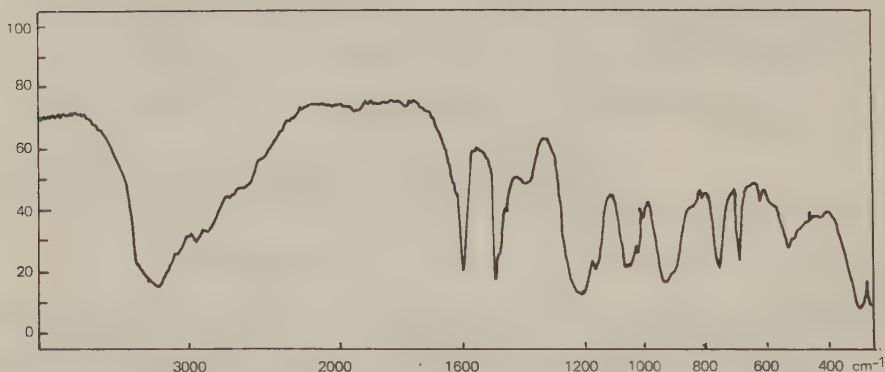


Abbildung Nr.3

Infrarotspektrum des nach Gleichung 9 aus absolutem Hydrazin und Dichlorooxophosphorsäurephenylester dargestellten Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters (Rohprodukt).

Dieses erhaltene Rohprodukt wurde mit 800 ml abs. THF aufgeschlämmt (das Dihydrazid löst sich nur geringfügig in den geläufigen leicht absolutierbaren Lösungsmitteln) und Triäthylamin im Überschuß hinzugefügt. Unter Rühren in Stick-

stoffatmosphäre wurde in ca. 2 Stunden Trimethylchlorsilan im Überschuß und in Verdünnung mit abs.THF zugetropft. Im Reaktionskolben fällt sofort der weiße dickflockige Niederschlag des Triäthylaminhydrochlorides aus. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Petroläther gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Es bleibt eine weißlich, dickflüssige Substanz zurück, welche am Hochvakuumpumpstand mit Hilfe eines Säbelkolbens destilliert wurde. Bei einem Vakuum von 10^{-4} - 10^{-5} Torr und einem Siedebereich von 80-110°C destilliert die Hauptfraktion als farblores Öl in den Säbel über. Da die Analysenwerte nicht befriedigend waren, wurde dieses Öl einer weiteren fraktionierten Destillation unterzogen. Bei einer Siedetemperatur von 85-90°C und dem bestmöglichen Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe (10^{-4} - 10^{-5} Torr Endvakuum an der Pumpe) erhält man eine Fraktion, aus der sich nach einigen Tagen weiße Kristalle abscheiden.

Der Struktur- und Konstitutionsbeweis des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters erfolgte durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden. Die Elementaranalyse ergab für die Elemente C,H,N folgende Werte :

C : gef. 39,63%	theoretisch 41,47%
H : gef. 7,64%	theoretisch 7,88%
N : gef. 16,36%	theoretisch 16,12% .

Für die Bestimmung der Molmasse wurde ein Massenspektrum bei 40°C aufgenommen, wobei die Substanz über ein Direkteinlaßsystem in den Massenspektrographen eingeführt wurde. Die

Intensitäten der Peaks konnten über eine Datenverarbeitungsanlage ausgedruckt werden. Charakteristisch der ausgeprägte Molpeak bei 346 (berechnete Molmasse 346,5 g/Mol) mit der Intensität von 87,4% bezogen auf den Basispeak 73,3 = 100% $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$. Das Massenspektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters zeichnet sich durch eine Fülle an Fragmenten und damit möglichen Fragmentierungsreaktionen aus. Bestätigend für die leichte Spaltung der N-Si-Bindung dürfte die Fragmentierung des Moleküliions unter Abspaltung einer Methylgruppe zum Bruchstück m/e 331, weiter unter Abgabe der Dimethylsilylgruppe zum Bruchstück m/e 166 sein. Aus diesem Fragment kann sich dann ebenso der Basispeak bilden, wie aus der direkten Abspaltung aus dem Moleküliion. Eindeutig erkennt man, daß der Abbau des Moleküliions an den Silylgruppen einsetzt und nicht etwa an den Substituenten des Phosphoratoms.

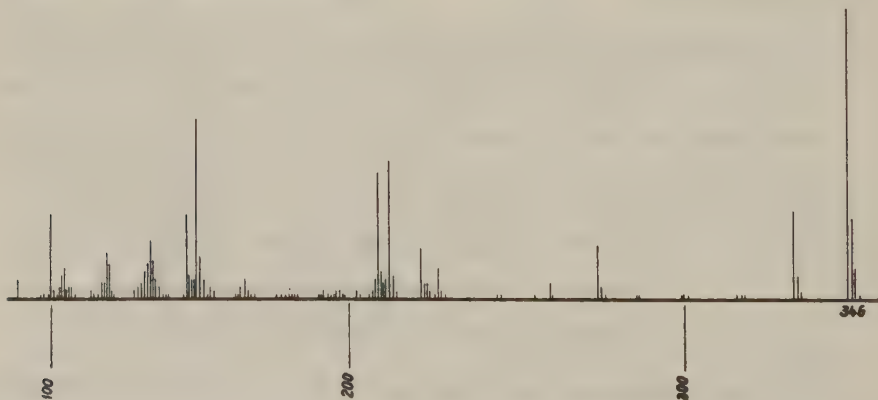


Abbildung Nr.4

Massenspektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

Abbildung Nr.5 zeigt das Protonen-Kernresonanz-Spektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters mit den erwarteten 3 Protonensorten. Bei der Aufnahme des Spektrums wurde als Standart TMS und deuteriertes Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Die verschiedenen Protonensorten erscheinen bei der chemischen Verschiebung $\tau = 2,08$ ppm (Phenylprotonen), $\tau = 5,90-5,96$ ppm (NH-Protonen)- durch D_2O -Austausch gelöscht) und bei $\tau = 9,12$ ppm ($Si(CH_3)_3$ -Protonen). Um die Integramme besser auswerten zu können, wurde ein weiteres Protonenspektrum ohne TMS angefertigt. Die Verhältnisse der Protonen (5 Aromaten-, 4 NH-, 18 $Si(CH_3)_3$ -Protonen) entsprach einem zweifach silylierten Produkt.

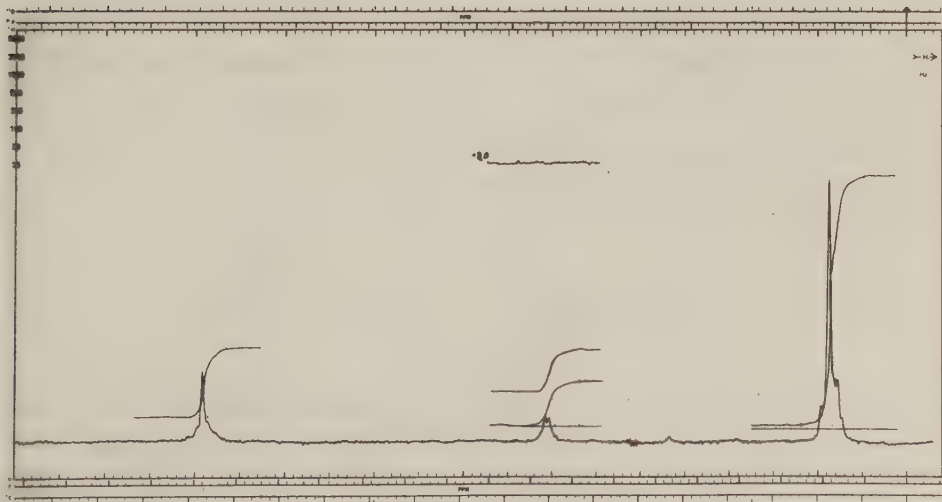
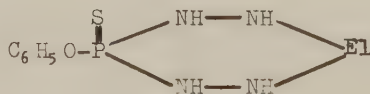


Abbildung Nr.5

Protonen-Kernresonanz-Spektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

Das Phosphor-Kernresonanz-Spektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters zeigt ein scharfes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 85,42 ppm (bezogen auf P_4O_6 als externen Standart). Die Aufnahmen erfolgten mit einem 100 Megahertz-Gerät. Aufschlußreich dürfte ein Vergleich bekannter und gleichartig substituierter Thio- bzw. Oxophosphorsäuren sein, da auf Grund des elektronegativeren Sauerstoffs bei diesen Verbindungen eine Verschiebung zu höheren Feldstärken, also zu weniger negativen δ -Werten, zu erwarten ist (Tabelle 1).

Bei der Interpretation der δ -Werte ist eine systematische Differenz zwischen Schwefel und Sauerstoff substituierten Phosphorverbindungen erkennbar. Bei der Darstellung von neuen Ringverbindungen mit El als Ringbaustein (El = S, B oder Si), sollten die Tendenzen der chemischen Verschiebungen mit Hilfe von Elektronegativitätsbetrachtungen vorhergesagt werden können. Siliciumringverbindungen sollten also geringere δ -Werte besitzen als entsprechende Phosphorverbindungen. Allgemein läßt sich sagen, daß bei Ringverbindungen des Types



die chemischen Verschiebungen um 30-45 ppm bzw. bei den Phosphor-Sauerstoff-Analogen um 80-95 ppm liegen dürften.

Abbildung Nr.6 zeigt das Infrarotspektrum des festen Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters als mikrokristalline Probe in einem Kaliumbromid Press-

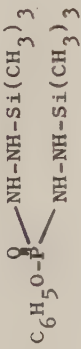
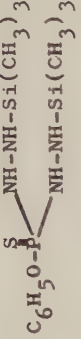
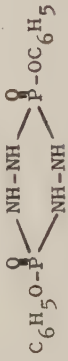
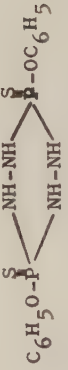
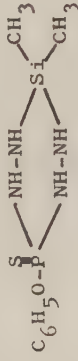
Verbindung	δ_{31P} (ppm)	Literatur	Verbindung	δ_{31P} (ppm)	Literatur
$P(O)Cl_3$	+110,3	(66,69)	$P(S)Cl_3$	+83,7	(67,69)
$C_6H_5O-P(O)Cl_2$	+109,1	(68,69)	$C_6H_5O-P(S)Cl_2$	+82,3	
	+85,43			+35,06	
	+94,2	(23)		+43,2	
	+34,8			+42,2	

Tabelle Nr.1 : Chemische Verschiebungen einiger substituierter Thio- bzw. Oxophosphorverbindungen aus Phosphor-Kernresonanz-Spektren (P_4O_6 als externer Standard).

ling. Abbildung Nr.7 zeigt das Ramanspektrum dieser Verbindung von einer grobkristallinen Probe ohne Verdünnungsmittel.

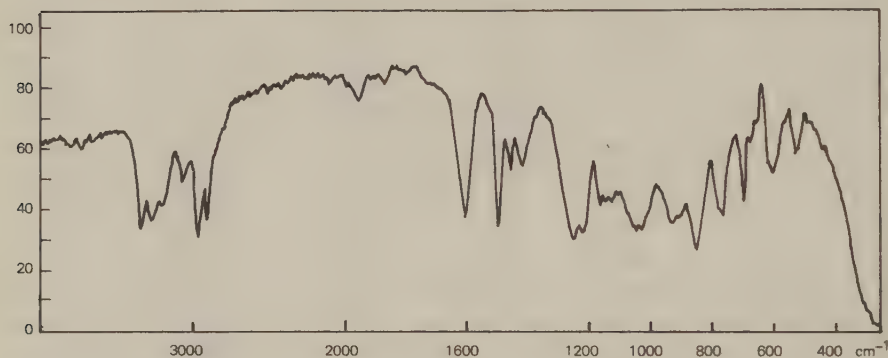


Abbildung Nr.6

Infrarotspektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

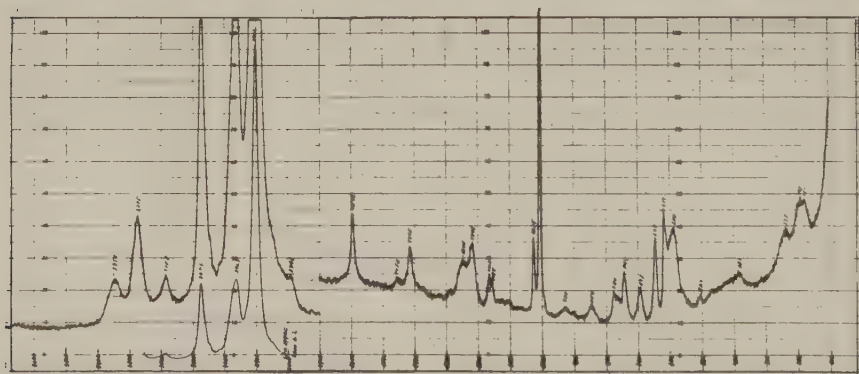


Abbildung Nr.7

Ramanspektrum des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

Tabelle Nr.2

Banden im Infrarot- und Ramanspektrum des festen Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

Ramanspektrum		Infrarotspektrum		Zuordnung
ν (cm ⁻¹)	Intens.	ν (cm ⁻¹)	Intens.	
3350	stark	3340	stark	ν NH
3275	stark	3260	stark	ν NH
3188	stark	3195	schwach	ν NH
3075	sehr stark	3060	mittel	ν Ar-CH
		3030	schwach	ν Ar-CH
		3015	schwach	ν Ar-CH
2965	sehr stark	2950	stark	ν CH ₃
2902	sehr stark	2895	stark	$\nu^{\text{as}} \text{CH}_3$
2792	schwach	2795	schwach	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1950	mittel	Ar.Obertöne char.f.mono subst.Benzol
1595	stark	1600	sehr stark	Ar.Ringskelett
		1495	sehr stark	Ar.Ringskelett
1458	schwach	1460	stark	Ar.Ringskelett
		1450	mittel	
1415	stark	1415	mittel	$d_{\text{s}} \text{CH}_3$
1245	mittel	1255	stark	$d^{\text{as}} \text{CH}_3$
1218	stark	1215	mittel	$\nu^{\text{s}} \text{P-O-Ar}$
1167	stark	1165	mittel	$\nu \text{P-O-Ar}$
1155	mittel	1050	mittel	
1025	stark	1030	mittel	Ar.Ring
1005	sehr stark			Ar.Ring
930	schwach	930	schwach	ν NN
850	schwach	850	stark	$\rho_{\text{ho}}^{\text{as}} \text{CH}_3$
780	mittel	765	mittel	$\rho_{\text{s}}^{\text{as}} \text{CH}_3$
744	stark			
693	stark	695	sehr stark	$\nu^{\text{as}} \text{SiC}_3$
647	stark	670	stark	
619	stark	620	mittel	
		600	mittel	
		555	schwach	
504	schwach	525	mittel	$d_{\text{s}} \text{SiC}_3$
387	schwach			
235	schwach			$d_{\text{s}} \text{SiC}_3$
190	schwach			$d^{\text{as}} \text{SiC}_3$
188	schwach			$d^{\text{as}} \text{SiNN}$

Aus den Molekülspektren lassen sich charakteristische und zuordenbare Schwingungsbanden erkennen. Charakteristisch im oberen Wellenbereich die NH-Banden (3350, 3340, 3275, 3260, 3188, 3195 cm^{-1}) und die sehr scharfen CH_3 -Valenzschwingungsbanden (2965, 2950, 2902, 2895 cm^{-1}). Ebenso im oberen Schwingungsbereich die starken Aryl-CH-Schwingungen (3075, 3060, 3030, 3015 cm^{-1}) und die erwarteten stärksten Schwingungen im mittleren Wellenbereich (1600, 1595, 1495, 1458, 1460, 1450 cm^{-1}). Tabelle Nr.2 gibt die versuchsweise Zuordnung der wichtigsten Schwingungsbanden und zwar in Anlehnung an Zuordnungen, die andere Autoren bei ähnlichen Verbindungen durchgeführt haben (21), (34).

Ein Röntgenpulverdiagramm von hochsymmetrischen Kristallen eignet sich besonders gut zur Identifizierung einer Substanz, da sich die Reflexe im Pulverdiagramm dann nicht überlagern, d.h. gut unterscheidbar sind. Die auftretenden Beugungswinkel werden von den Abmessungen der Elementarzelle, deren Raumgruppe bzw. der Symmetrie eindeutig bestimmt. Die relativen Intensitäten verschiedener Reflexe sind durch die Art und Positionen der Atome eindeutig festgelegt. Die Tabelle Nr.3 gibt die gefundenen Beugungswinkel, die Schichtabstände und die relativen Intensitäten einer Guinieraufnahme des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters wieder.

Schon bei der Darstellung des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters wurde die enorme Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindung festgestellt. Geringste Spuren von Feuchtigkeit sowie Stehenlassen an der

Tabelle Nr.3

Guinieraufnahme (Cu-K_α-Strahlung) des Bis(trimethylsilyl-hydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters.

Reflex Nr.	Beugungswinkel	Schichtabstand d (Å)	Intensität
1	51,54	1,7717	5
2	50,79	1,7961	5
3	50,00	1,8226	1
4	49,55	1,8381	1
5	47,86	1,8990	1
6	46,89	1,9360	1
7	46,52	1,9509	1
8	46,23	1,9620	1
9	45,60	1,9877	1
10	45,26	2,0018	5
11	44,13	2,0504	2
12	43,06	2,0989	2
13	42,80	2,1110	5
14	42,21	2,1391	2
15	41,07	2,1958	1
16	40,53	2,2238	5
17	39,87	2,2591	20
18	39,22	2,2950	5
19	37,80	2,3779	20
20	36,50	2,4596	5
21	36,21	2,4786	5
22	35,97	2,4946	10
23	35,64	2,5169	10
24	34,96	2,5643	10
25	34,62	2,5887	5
26	34,29	2,6129	5
27	33,70	2,6573	2
28	33,20	2,6961	2
29	32,84	2,7249	2
30	32,54	2,7493	20
31	32,13	2,7834	15
32	31,00	2,8823	2
33	30,72	2,9079	5
34	30,44	2,9340	10
35	29,81	2,9946	1
36	29,59	3,0163	20
37	29,04	3,0722	10
38	28,02	3,1817	5
39	27,72	3,2154	2
40	26,70	3,3359	2
41	26,32	3,3832	2
42	26,06	3,4164	2
43	25,91	3,4358	10
44	25,01	3,5574	5
45	23,83	3,7308	2
46	23,51	3,7808	5
47	22,91	3,8785	10
48	22,05	4,0277	5
49	21,04	4,2188	2
50	20,92	4,2427	2
51	20,49	4,3307	2
52	20,25	4,3815	2

Luft führen zur Spaltung der Si-N-Bindung. Als Hydrolyseprodukt entsteht der sonst nur schwierig in reiner Form erhältliche Dihydrazidooxophosphorsäurephenylester mit dem Schmelzpunkt von 103°C . Die C-H-N-Analyse von dem Hydrolyseprodukt ergab die Werte

C : gef. 34,27%	theoretisch 35,65%
H : gef. 5,68%	theoretisch 5,68%
N : gef. 29,57%	theoretisch 27,71% .

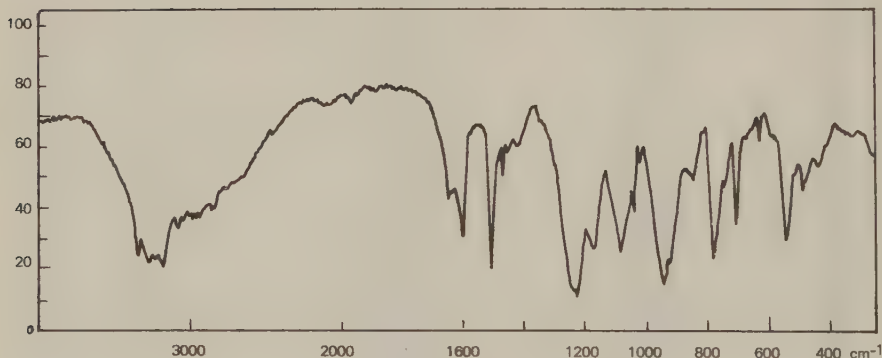


Abbildung Nr.8

Infrarotspektrum des durch Hydrolyse aus Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters gewonnenen Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters.

Ein Vergleich des IR-Spektrums (Abbildung Nr.8) mit dem des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters (Abbildung Nr.9) zeigt die aufgespaltenen NH_2 -Banden bei 3340, 3270, 3210, 3180 cm^{-1} , das Vorhandensein der charakteristischen Arylschwingungen sowie der P-O-Ar-Schwingungen. CH_3 -Schwingungen

sind erwartungsgemäß nicht mehr vorhanden.

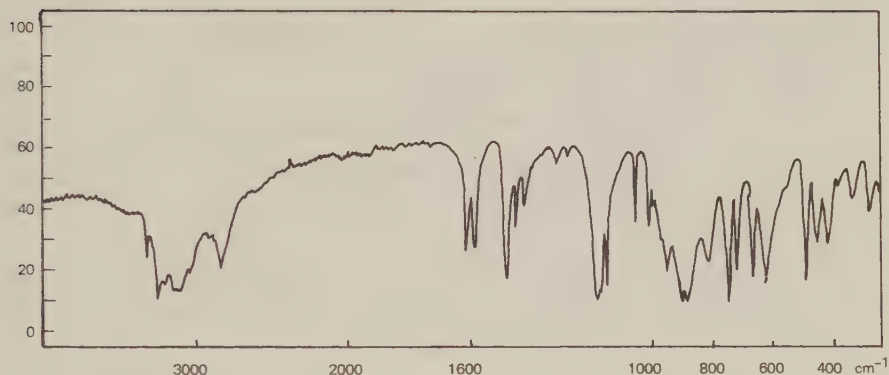


Abbildung Nr.9

Infrarotspektrum des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters.

Der Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylester löst sich gut in Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, Methanol, Äthanol, Dimethylsulfoxid. In Benzol löst er sich allmählich. In Äther, n-Pentan, Petroläther ist er praktisch unlöslich. Der Schmelzpunkt des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters beträgt 46°C. Die Kristalle sind kompakt und besitzen an der Oberfläche spitze Nadeln.

Durch die Möglichkeit der Isolierung des offenkettigen zweifach silylierten Dihydrazides des mit Sauerstoff substituierten Phosphors war die Voraussetzung der Synthese zum entsprechenden Ringsystem gegeben. Analog Gleichung 8 konnte nun verfahren werden, wobei die Umsetzungen unter gleichen

Bedingungen entsprechend des P-S-Ringsystemes erfolgte. Man kommt zu einem weißlich gelben Rohprodukt mit Ausbeuten von 84% d.Th. bezogen auf den eingesetzten Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters. Aus siedendem Äthanol wurde umkristallisiert und die Kristalle an der Hochvakuumapparatur getrocknet (Fp. dieser Kristalle 255°C). Die Elementaranalyse ergab die Werte

C : gef. 40,24%	theoretisch 42,35%
H : gef. 4,28%	theoretisch 4,15%
N : gef. 16,49%	theoretisch 15,90% .

Das Massenspektrum zeigt einen ausgeprägten Molpeak bei 340 (Abbildung Nr. 10).



Abbildung Nr. 10

Massenspektrum des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans.

Abbildung Nr.11 zeigt das Infrarotspektrum der Ringverbindung mit den charakteristischen NH- und Aromatenschwingungen. Die Protonen-Kernresonanz-Spektren der P-S und P-O-Ringverbindungen in deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel

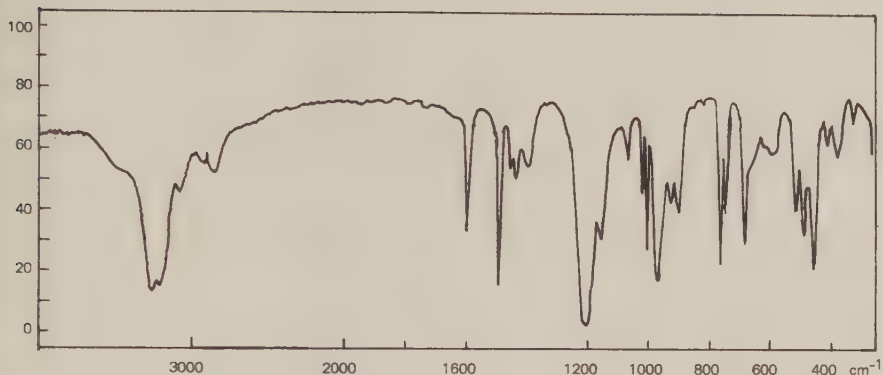


Abbildung Nr.11

Infrarotspektrum des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans.

unterscheiden sich nur wenig. Neben dem Multiplett der Phenylprotonen ist deutlich das Dublett der N-H-Protonen, welches durch D_2O -Zugabe teilweise gelöscht wird, zu erkennen. Die Intensitätsverhältnisse, die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten entsprechen den Literaturangaben (21), (46).

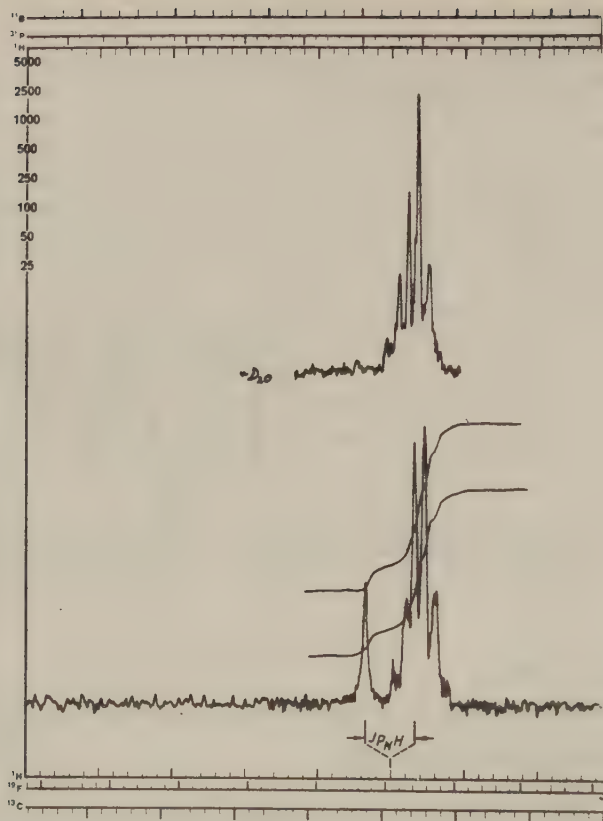


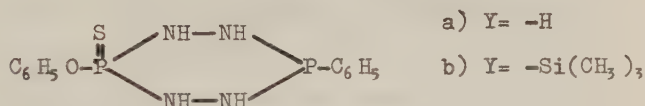
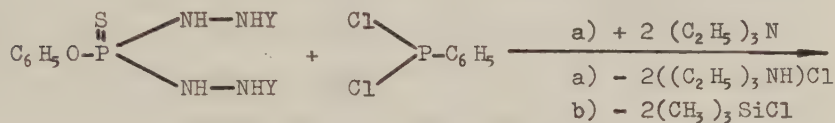
Abbildung Nr.12

Protonen-Kernresonanz-Spektrum des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithio-oxo (oxo)-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans.

c) Versuche zur Darstellung des 1-Phenoxy-1-thioxo-4-phenyl-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans

Ein Sechsringsystem nach schon genannten Darstellungsmöglichkeiten zu synthetisieren, in denen Phosphoratome als Ringbausteine verschiedene Oxidationszahlen besitzen (+5 und +3), sollte von Interesse sein. Versuche aus Phenylchlorphosphin als Elementdihalogenidbestandteil und dem

Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester bzw. dem silylierten Produkt das gewünschte Ringsystem zu erhalten, scheiterten aber jeweils an der Aufarbeitung der Rohprodukte.



Gleichung 11

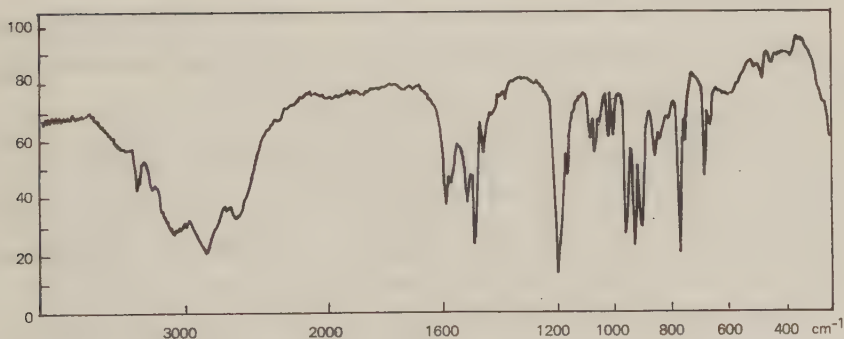


Abbildung Nr.13

Infrarotspektrum des nach Gleichung 11b dargestellten Rohproduktes.

Setzt man als Ausgangsprodukt den Bis(trimethylsilylhydra-

zido)-thiophosphorsäurephenylester ein und führt die Reaktion in siedendem Chloroform mit genügender Verdünnung durch, so fällt in der Siedeatmosphäre ein weißer Niederschlag aus. Da der Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester sich sehr gut in Chloroform löst, waren diese Versuche natürlich sehr hoffnungsvoll. Filtriert man diesen Niederschlag in Inertgasatmosphäre ab und trocknet diesen an der Hochvakuumapparatur, so erhält man eine weiße feste Substanz mit einem Schmelzpunkt von 141°C . Das Infrarotspektrum dieser Substanz zeigt die NH-Schwingungsbanden bei 3340 und 3300 cm^{-1} und die erwarteten starken Aromatenschwingungen bei 1600 , 1495 , 1460 cm^{-1} . Eine auftretende Schwingung bei 2840 cm^{-1} wäre mit einer symmetrischen Valenzschwingung einer CH_3 -Gruppe deutbar. Dagegen spricht aber das Fehlen der sonst als starke Schwingungsbanden auftretenden Deformationsschwingungen um 1250 cm^{-1} . Versuche der Umkristallisation (die Substanz löst sich gut in Methanol und Dimethylsulfoxid) waren nicht erfolgreich. Das Massenspektrum der nach Gleichung 11b dargestellten Substanz zeigt den letzten Peak bei den Masseneinheiten 217, 218, die einerseits als Hydrolyseprodukt oder als Fragmentierungsprodukt mit dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester zu deuten wäre. Das Protonen-Kernresonanz-Spektrum gibt nur das Vorhandensein einer Protonensorte, der Phenylprotonen an. NH-Protonen sind nicht erkennbar. Die Werte der Elementaranalyse deuten auf Verunreinigungen hin

$\text{C} = 28,07\%$ (44,50%), $\text{H} = 4,88\%$ (4,97%), $\text{N} = 19,84\%$ (17,29%)
(Theorie in Klammern).

Die Anfertigung eines ESCA-Spektrums sollte Aufschluß geben,

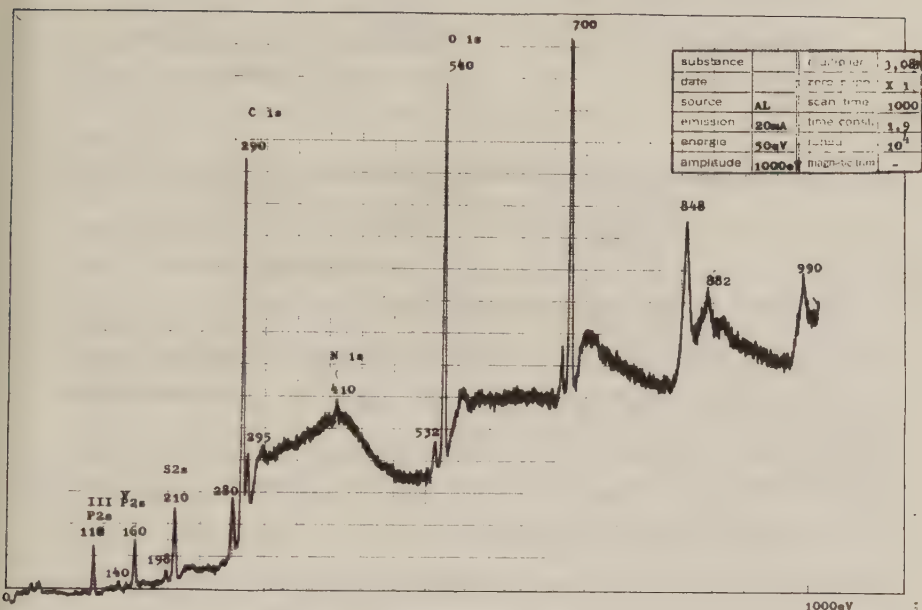


Abbildung Nr.14

ESCA-Spektrum des nach Gleichung 11 b dargestellten Produktes.

ob die Elemente mit ihren entsprechenden Oxidationszahlen noch vorhanden sind. Erwartungsgemäß findet man die Elemente Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor(+3) bei den literaturmäßig erfaßten Spannungswerten (47). Bei 160 eV findet man einen Peak, der einem 2s-Elektronensprung eines Phosphoratoms mit der Oxidationsstufe +5 entsprechen könnte. Diese Zuordnung ist jedoch sehr vage, da bisher nur wenige ESCA-Spektren von Phosphor(V)-Verbindungen exestieren. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß positive Hinweise für die Bildung des Ringproduktes vorhanden sind, jedoch keine geeigneten Methoden der Reinigung gefunden werden konnten.

2. Darstellungen von neuartigen Sechsringverbindungen mit Hydrazin, Phosphor und Silicium als Ringbausteinen

a) Darstellung des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans

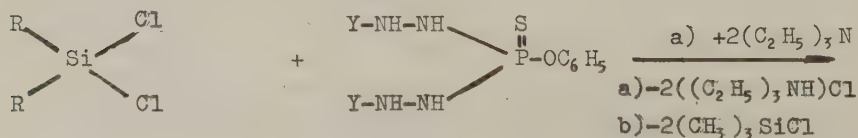
Silicium-hydrazinhaltige Sechsringsysteme wurden schon 1948 von Brewer und Haber (48) aus Dimethylchlorsilan und Ammoniak in wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt. Gezielte Untersuchungen über Ringsysteme mit Stickstoff und Silicium als Ringbausteine liegen vom Arbeitskreis Wannagat vor (49-51). Bei den dargestellten Ringsystemen mit Hydrazin als Ringbaustein handelt es sich aber stets um "echte Heterocyklen" (29) mit gleichartigen Heteroatomen gemäß Gleichung 3.

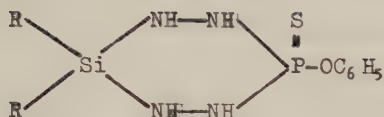
In der Regel erfolgt der Aufbau von Silicium-Stickstoff-Bindungen über die Substitution von Chloratomen der Chlorsilane durch die Hydrazingruppen in Gegenwart von Protonenfängern.



Gleichung 12

Dieses Syntheseprinzip sollte beim Einsatz von äquimolekularen Mengen an Ausgangsprodukten gemäß Gleichung 13 zur Ringbildung führen.





a) $Y = -H$

b) $Y = -Si(CH_3)_3$

Gleichung 13

Der Abstand zwischen Silicium und Stickstoffatomen bei den meisten bisher untersuchten Verbindungen beträgt $1,72 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Die Silicium-Stickstoff-Einfachbindung ist mit einer Bindungsenergie von etwa 75-80 kcal/Mol und einer Kraftkonstante von rund 3 mdyn/ $\text{\AA}$ relativ fest. Der Tetraederwinkel des sp^3 -hybridisierten Siliciums bleibt praktisch in allen Fällen erhalten. Der Winkel am N-Atom dürfte bei Ringverbindungen Lagen um 120° bevorzugen.

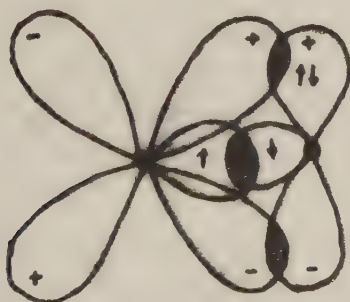


Abbildung Nr.14

Silicium - Stickstoff ($d \leftarrow p$) π + σ Bindung

Die Stickstoffatome zeigen in Nachbarschaft zum Silicium in der Regel sp^2 -Hybridisierung. Diese begünstigt die Ausbil-

derung von zusätzlichen $(p-d)_{\pi}$ -Bindungen vom Silicium zum Stickstoffatom, die die vorhandene σ -Bindung um etwa 20% verstärkt (51).

Der nach Gleichung 13 ablaufenden Si-N-Verknüpfung dürfte ein Mechanismus einer nucleophilen Substitution mit mehreren Zwischenstufen entsprechen:

α) Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des N-H-Reaktionspartners wird in die freien $3d$ -Orbitale des Siliciums einbezogen. Durch Ausbildung einer koordinativen Bindung geht die Hydrazingruppe in die Hydraziniumform über, und das Siliciumatom erreicht einen fünffach koordinierten Zwischenzustand mit einer formal negativen Ladung:



β) Im zweiten Schritt wird die Gruppe X als Anion abgespalten, und es bleibt ein silylsubstituiertes Hydraziniumsalz zurück:



γ) Da die Ausgangshydrazinverbindung eine stärkere Basizität als das entstandene Hydraziniumsalz besitzt, kann es diesem das Proton entziehen:



δ) In der nun gebildeten Silicium-Hydrazinverbindung stellt sich ein mesomeres Gleichgewicht ein, wobei die $(p-d)_{\pi}$ -Bindung gebildet wird:



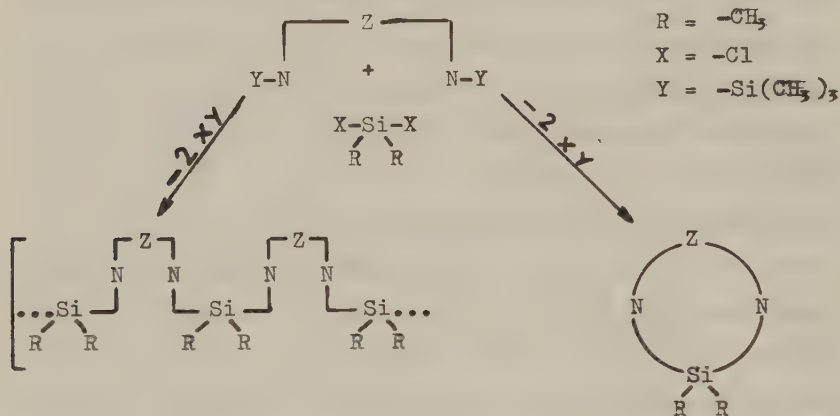
ϵ) Liegt das mesomere Gleichgewicht auf der linken Seite, so wiederholen sich beim Ringschluß die Schritte $\alpha - \delta$. Reagiert die Verbindung aus ihrer polarisierten Form, dürfte

die unerwünschte Polykondensation unter Abspaltung der HX- bzw. der $\text{XSi}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen eintreten. Die gezielte α, ω -Verknüpfung zur Ringbildung sollte durch Temperatur, Lösungsmittelart und dem Verdünnungsprinzip beeinflussbar sein. Dabei dürfte die Verdünnung den größten Einfluß auf Ring-schlußreaktionen haben. Deshalb wurde stets in Verdünnung, einerseits mit der Cyclisierungsapparatur nach Vögtle (Abbildung Nr.36), zum anderen durch paralleles Eintropfen der verdünnten Reaktanden bei laufender Abdestillation des Lösungsmittels, gearbeitet.

Als bifunktionelle Siliciumhalogenide bieten sich die Chlorsilane Dimethylchlorsilan und Diphenyldichlorsilan an. Die Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters mit Dimethyldichlorsilan führten, trotz unterschiedlichster Arbeitsmethoden (stöchiometrische Mengen, Reaktionstemperaturen), stets zu weißen Niederschlägen. Nach Reinigung an der HV-Apparatur hat die sich in Methanol gut lösende Substanz einen Schmelzpunkt von 143°C . Das Massenspektrum zeigt, daß Polymere entstanden sind, die selbst in den hohen Massenbereichen Fragmente mit starken Intensitäten besitzen. Offensichtlich ist es nicht möglich, die Reaktion gemäß Gleichung 13 (Schema 4) auf die rechte Seite zu verschieben, wodurch die unerwünschte Polykondensation vermieden wird.

Aussichtsreicher sollten die Umsetzungen des Dimethyldichlorsilans mit dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester sein. Durch Abspaltung des Protons vom endständigen Stickstoffatom bzw. des Chlors vom Halogensilan unter Bildung von Chlorwasserstoff, sollte es mit Hilfe eines geeigneten Chlorwasser-

stoffacceptors möglich sein, daß Gleichgewicht so zu stören, daß Ringbildung eintreten kann. Triäthylamin ist ein solch geeigneter Acceptor, der mit HCl sofort ein ionogenes Hydrochlorid bildet, welches aus den geläufigen organischen Lösungsmitteln als weißer flockiger Niederschlag ausfällt.



unerwünschte Polykondensation

Ringbildung

Schema 4

Löst man 20g des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters in 900ml absolutem Tetrahydrofuran, versetzt die Lösung im Überschuß mit Triäthylamin und läßt unter Rühren in Stickstoffatmosphäre in ca. 2 Std. äquimolekulare Mengen an Dimethyldichlorsilan in Verdünnung mit abs. Tetrahydrofuran zutropfen, so fällt sofort der weiße, dickflockige Niederschlag des Triäthylaminhydrochlorides aus. Als Reaktionsprodukt fällt ein weißlich-gelbes Öl an, welches mit Hilfe eines Säckelkolbens, bei bestmöglichstem Vakuum und der Temperatur von ca. 100°C, destillierbar ist. Das Destillat ist farblos und kristallisiert sofort durch.

Reaktionen, die mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen, mit verschiedenen Reaktionstemperaturen (Siedetemperatur des Lösungsmittels bzw. 0°C) und in anderen Lösungsmitteln (Chloroform, Äther) durchgeführt wurden, führten nicht zum gleichen Produkt. Bei Raumtemperatur, bei gleichen Konzentrationen der Ausgangsprodukte und genügender Verdünnung liegen wahrscheinlich günstigste Reaktionsbedingungen vor. Tetrahydrofuran scheint für diese Reaktionen das geeignetste Lösungsmittel zu sein, da es den Hydrochloridniederschlag nicht löst, sowie der Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester eine ausreichende Löslichkeit in diesem Lösungsmittel besitzt.

Die Kristalle, die sich nach der Hochvakuumdestillation im Säbel absetzen (Destillationstemperatur 100-110°C), sind farblos, unmittelbar nach der Kristallisation von prismatischer Struktur. Selbst unter Inertgasatmosphäre sind diese Kristalle nicht haltbar und bilden nach 2-3 Tagen eine kompakte Masse.

Die Elementaranalyse der in Abbildung Nr.15 abgebildeten Kristalle liefert die folgenden Werte:

C : gef.	34,99%	theoretisch	34,98%
	34,70%		
H : gef.	5,66%	theoretisch	5,51%
	5,64%		
N : gef.	20,84%	theoretisch	20,42%
	20,90%		

Diese Werte wurden mit einem C,H,N-Analyzer ermittelt. Der gravimetrisch ermittelte Schwefelwert der Verbindung (53) beträgt 12,04% (theoretischer Wert 11,69%).

Die qualitativen Prüfungen auf Phosphor (mit Salpetersäure gekocht und als Zirkonylphosphat bzw. als Ammoniummolybdatophosphat gefällt) und auf Silicium (Wassertropfenprobe) sind positiv.

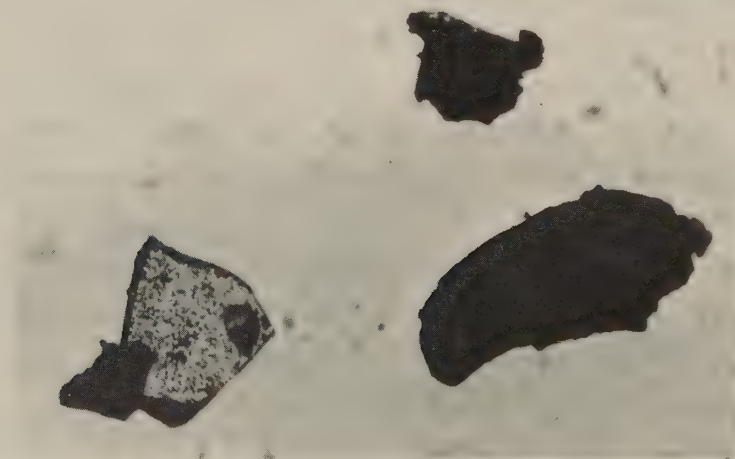


Abbildung Nr.15

Kristallaufnahme des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Abbildung Nr.16 zeigt das Infrarotspektrum des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans als mikrokristalline Probe in einem KBr-Pressling, Abbildung Nr.17 das Ramanspektrum als grobkristalline Probe ohne Verdünnungsmittel.

Tabelle Nr.4 gibt die gemessenen Frequenzen mit möglichen Zuordnungen an. Neben den für einen monosubstituierten Benzolring charakteristischen Aromatenbanden sind die zum Teil starken N-H-Valenzschwingungen im Bereich $3350-3160\text{ cm}^{-1}$

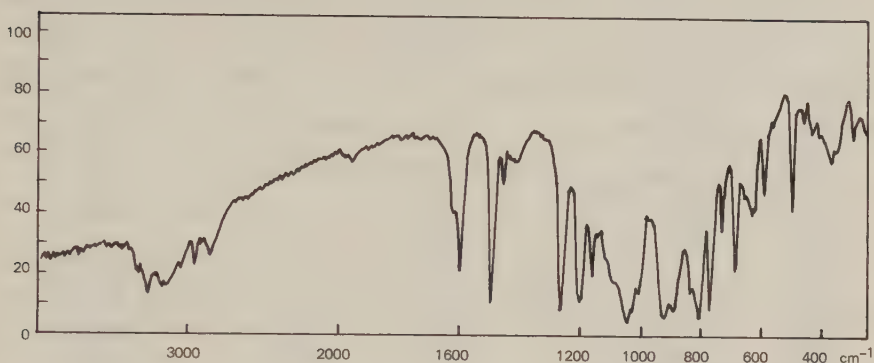


Abbildung Nr.16

Infrarotspektrum des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

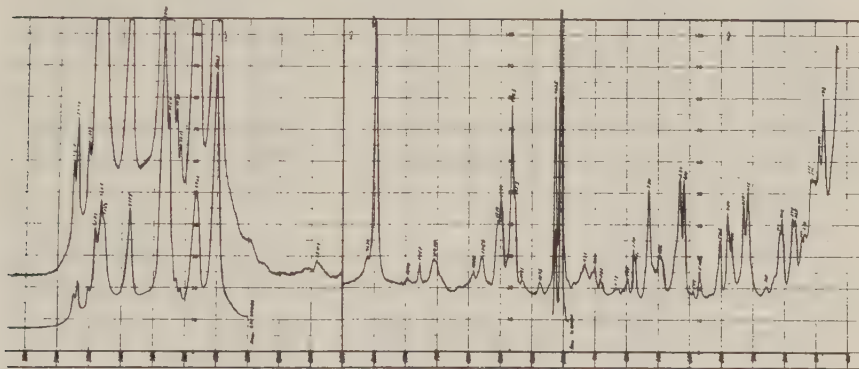


Abbildung Nr.17

Ramanspektrum des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

erkennbar. Erwartungsgemäß sind die starken Streck- und Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe vorhanden. Die Schwingungen um 1200 und 1160 cm^{-1} können der $\text{P-OC}_6\text{H}_5$ -Gruppierung zugeordnet werden, weiterhin dürften die Banden

Tabelle Nr.4

Banden im Infrarot- und Ramanspektrum des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo -1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Ramanspektrum		Infrarotspektrum		Zuordnung
ν (cm ⁻¹)	Intensität	ν (cm ⁻¹)	Intensität	
3350	stark			ν NH
3339	sehr stark	3320	mittel	ν NH
3305	stark			ν NH
3283	stark	3270	stark	ν NH
3265	sehr stark			ν NH
3256	schwach			ν NH
3175	sehr stark	3160	mittel	ν NH
3070	sehr stark			ν Ar-CH
3054	stark	3050	mittel	ν Ar-CH
3030	stark			ν Ar-CH
3019	stark			ν Ar-CH
2966	sehr stark	2950	stark	ν ^{as} CH ₃
2903	sehr stark	2850	stark	ν _s CH ₃
2581	schwach			
1620	schwach	1620	schwach	
1597	sehr stark	1600	sehr stark	Ar.Ringsk.
1494	mittel	1495	sehr stark	Ar.Ringsk.
1457	stark	1455	stark	Ar.Ringsk.
1410	stark	1410	mittel	d_{as} CH ₃
1283	mittel			
1258	stark	1265	sehr stark	d_s CH ₃
1210	schwach			
1199	stark	1200	sehr stark	ν P-O-Ar
1163	sehr stark	1160	stark	ν P-O-Ar
1131	schwach			
1075	mittel			
1025	sehr stark	1045	sehr stark	Ar.Ring
1008	sehr stark	1010	schwach	Ar.Ring
931	mittel	920	mittel	ν N-N
900	mittel	890	mittel	ν N-N
882	mittel			
833	schwach	835	mittel	ρ ^{as} CH ₃
797	mittel	810	stark	Si ^{as} (CH ₃) ₂
778	stark	770	sehr stark	ρ _s CH ₃
772	schwach			
730	stark	730	stark	
696	mittel	685	sehr stark	
630	stark	640	mittel	
618	stark	620	mittel	
589	schwach	590	stark	
570	mittel	560	mittel	
505	stark	500	sehr stark	
480	stark			
466	stark	445	mittel	
429	stark	425	mittel	
415	stark	405	mittel	
360	schwach	370	stark	
314	schwach			
308	stark	290	stark	
273	mittel			
265	mittel			
235	schwach			
210	schwach			
189	sehr stark			
173	sehr stark			

um 920 und 890 cm^{-1} den N-N-Valenzschwingungen entsprechen. Interessant für die Interpretation eines Ringsystemes ist die im Infrarotspektrum erscheinende starke Bande bei 810 cm^{-1} . Diese ist in der Literatur (54) der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zugeordnet und kann (gemeinsam mit den NH Schwingungen) nur mit einer Ringstruktur gedeutet werden.

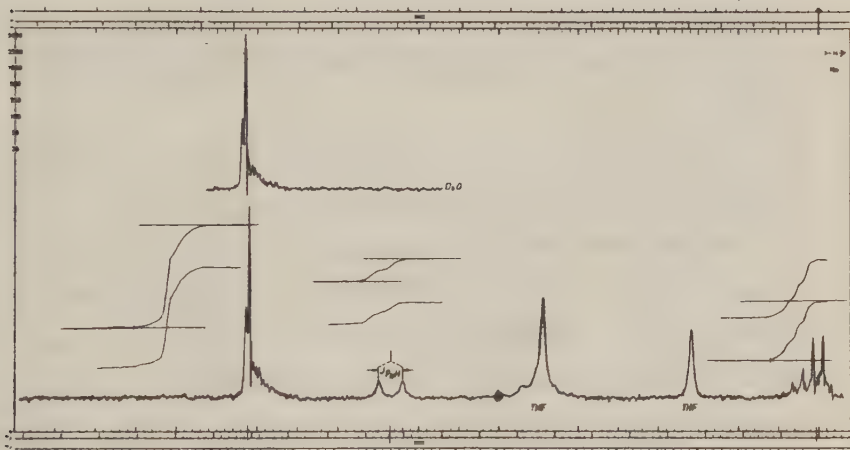


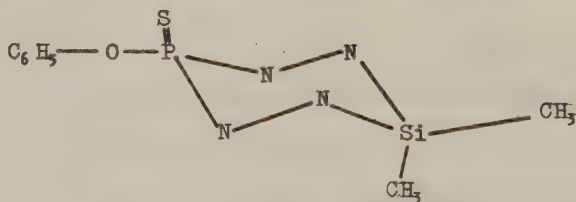
Abbildung Nr.18

Protonen-Kernresonanz-Spektrum des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Das Kernresonanzspektrum wurde bei 100 Megahertz aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. Das Spektrum zeigt das Vorhandensein dreier Protonensorten - Phenylprotonen $\tau = 2,88\text{ ppm}$, NH-Protonen $\tau = 4,64\text{ ppm}$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen $\tau = 9,96\text{ ppm}$ (gemessen gegen TMS als inneren Standart). Die bei Ringsystemen mit Hydrazin als Ringbaustein beobachteten Kopplungskonstanten der als Dublett

erscheinenden NH-Protonen liegen im Bereich zwischen 20–35 Herz. Bei der dargestellten Verbindung haben 2 NH-Protonen eine Kopplungskonstante von 30 Herz. Aus den Intensitätsverhältnissen ergeben sich, daß die fehlenden NH-Protonen von den Aromatenprotonen überlagert werden. Beim D_2O -Austausch verschwindet vollkommen das Dublett, während das Aromatensignal in der Intensität geringer wird. Die Intensitätsverhältnisse bestätigen diese Annahme : Phenylprotonen : $Si(CH_3)_2$ -Protonen : NH-Protonen wie 70 : 56 : 17 (theoretisch 7 : 6 : 2).

Bei Ringsystemen, die in 4-Stellung unsymmetrische Gruppierungen bezüglich der Ringebene aufweisen, können die $Si(CH_3)_2$ -Protonen in Form zweier gleichstarker Signale beobachtet werden. Deutlich sind im Multipllett der $Si(CH_3)_2$ -Gruppe zwei gleich starke Signale erkennbar. Die oberhalb der Ringebene stehende Methylgruppe am Siliciumatom sieht eine andere chemische Umgebung vor sich als die unterhalb der Ebene stehende.



Die Molmassenbestimmung der dargestellten Ringverbindung erwies sich als problematisch. Da schon im Massenspektrometer stets nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden konnten, erschien es nicht sehr sinnvoll klassische Molmassenbestimmungen heranzuziehen. Mit Hilfe einer analytischen Ultrazentrifuge Modell E der Firma Beckmann wurde aus einer

3,199 massenprozentigen Lösung (Lösungsmittel Tetrahydrofuran) mit der Dichte $0,893 \text{ g/cm}^3$ die Molmasse (Mittelwert) von $308,06 \text{ g/Mol}$ ermittelt (berechnete Molmasse $274,4 \text{ g/Mol}$).

Tabelle Nr.5

Guinieraufnahme (Cu-K_α -Strahlung) des festen 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxy-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Reflex Nr.	Beugungswinkel	Schichtabstand $d (\text{\AA})$	Intensität
1	44,90	2,0170	1
2	44,16	2,0491	1
3	42,97	2,1030	1
4	41,68	2,1651	1
5	39,55	2,2767	1
6	38,42	2,3410	1
7	37,96	2,3683	2
8	37,42	2,4012	2
9	35,53	2,5245	1
10	34,85	2,5722	5
11	33,74	2,6542	10
12	32,98	2,7136	1
13	32,71	2,7354	1
14	32,02	2,7927	1
15	31,72	2,8185	1
16	30,89	2,8923	5
17	30,06	2,9702	2
18	29,71	3,0044	1
19	29,11	3,0650	1
20	27,54	3,2360	5
21	26,71	3,3347	1
22	26,03	3,4202	1
23	25,49	3,4914	5
24	24,96	3,5644	1
25	24,43	3,6405	1
26	23,50	3,7824	5
27	22,45	3,9569	5
28	21,55	4,1201	1
29	20,19	4,3944	1
30	19,51	4,5460	1
31	18,34	4,8333	1

Tabelle Nr.5 gibt die gefundenen Reflexe der Ringverbindung mit Hilfe einer Guinierkamera an. Eine Indizierung der Reflexe nach P.M.de Wolf gelang nicht.

Das 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thio-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexan läßt sich ohne Zersetzung durch Destillation im Hochvakuum reinigen, Siedepunkt 100 - 110°C (10^{-4} - 10^{-5} Torr). So gereinigt erstarrt es schon während der Destillation zu prismatischen Kristallen, die bei 70°C schmelzen. In Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol und Chloroform löst es sich sehr gut, in Benzol, Äther und Petroläther ist es praktisch unlöslich. Die Kristalle zerfallen an der Luft sehr rasch auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit der Si-N-Bindung.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: Es gelang einen Heterocyclus mit zwei Hydrazingruppen und jeweils einen Phosphor- und Siliciumatom zu isolieren. Die Konstitution der Verbindung konnte durch Analysendaten, Kernresonanz- und Molekülspektren nachgewiesen werden. Die Molmassenbestimmung unterstreicht, daß eine monomere Verbindung vorliegt.

b) Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-
2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans

Bei der Darstellung des unter Kapitel 2a) synthetisierten neuartigen Sechsringsystemes mit Phosphor, Silicium und 2 Hydrazingruppen als Ringbausteinen konnte als Ausgangsprodukt stets nur der Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester verwendet werden. Beim Einsatz eines anderen Siliciumdihalogenides, mit höherem Siedepunkt als das entstehende Trimethylchlorsilan, sollte der Syntheseweg ausgehend vom Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt möglich sein. Mit 98 %igem Diphenyldichlorsilan (Dichte 1,218-1,221 g/cm³) von der Firma Merck-Schuchardt stand ein solches Siliciumdihalogenid zur Verfügung. Setzt man das Diphenyldichlorsilan im Überschuß mit dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester in hoher Verdünnung um, zuerst bei Raumtemperatur, dann während des Eintropfens unter langsamen Aufheizen und Abdestillieren des Lösungsmittels, so entsteht nach Beendigung des Zutropfens eine leichte Trübung im Reaktionskolben. Das durchaus noch geringe Lösungsmittel enthaltende, farblose, zurückbleibende Öl wurde in den Säbelkolben überführt und am HV-Pumpstand destilliert. Zwischen 50-60°C setzt sich im Säbel eine Fraktion ab, die leicht mit Hilfe eines Föns in eine Kühlfalle kondensiert werden kann. Abbildung Nr.19 zeigt das Infrarotspektrum dieser Substanz. Auf Grund der starken Phenylbanden im mittleren Wellenbereich (1600, 1495, 1430 cm⁻¹) und der CH-Schwingungen (3060, 3040 cm⁻¹), sowie der fehlenden NH-Schwin-

gungen im oberen Wellenbereich, kann diese Fraktion als nicht umgesetztes Diphenyldichlorsilan identifiziert werden.

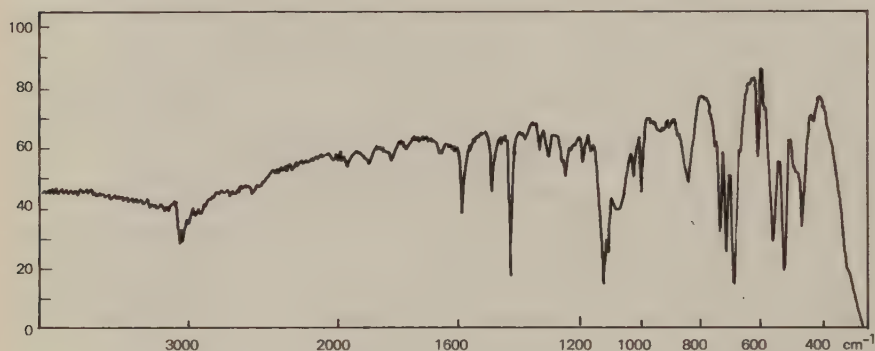


Abbildung Nr.19

Infrarotspektrum der zwischen 50-60°C destillierten (Hochvakuum) und abkondensierten Fraktion.

Bei weiterer Destillation, bei bestmöglichem Vakuum (10^{-4} - 10^{-5} Torr), einer Ölbadtemperatur von 180-190°C, destilliert bei 150°C ein farbloses Öl über, welches nach geraumer Zeit zu einer weißen, festen Substanz durchkristallisiert. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

C : gef. 55,13%	theoretisch 54,25%
H : gef. 5,03%	theoretisch 4,80%
N : gef. 11,63%	theoretisch 14,06%
gef. 12,08% (bromatometrisch).	

Die qualitativen Prüfungen auf Phosphor und Silicium verliefen positiv. Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 83°C und zeigen die Neigung, nach einigen Tagen zusammenzuklumpen. In Tetrahydrofuran und Dioxan löst sich die Substanz geringfügig,

besser in Äthanol und Methanol. Während das Sechsringsystem mit 2 Methylgruppen am Siliciumatom sich noch in Chloroform löst, ist diese Substanz darin nicht mehr löslich.



Abbildung Nr.20

Kristallaufnahme des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Tabelle Nr.6 gibt die gefundenen Beugungswinkel des Röntgenpulverdiagrammes an. Auch hier war eine Indizierung nicht möglich, es fällt aber in der Anzahl der Reflexe und ihrer Lage eine gewisse Parallelität zum $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ringsystem auf.

Die Molmassenbestimmung konnte auch hier nur mit einer analytischen Ultrazentrifuge durchgeführt werden. Der Mittelwert, der aus einer 1,422 massenprozentigen Lösung (Lösungsmittel Tetrahydrofuran) mit der Dichte $0,790 \text{ g/cm}^3$ ermittelt wurde, betrug $507,83 \text{ g/Mol}$ (theoretisch $398,5 \text{ g/Mol}$).

Tabelle Nr.6

Guinieraufnahme(Cu-K_α-Strahlung) des festen 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Reflex Nr.	Beugungswinkel	Schichtabstand d (Å)	Intensität
1	49,70	1,8329	1
2	43,23	2,0910	2
3	42,18	2,1408	5
4	38,17	2,3557	1
5	37,69	2,3846	1
6	35,58	2,5211	1
7	34,80	2,5758	1
8	33,73	2,6550	1
9	32,92	2,7184	1
10	31,82	2,8098	1
11	31,26	2,8589	2
12	30,45	2,9331	2
13	29,59	3,0163	10
14	26,85	3,3176	2
15	26,55	3,3544	1
16	25,91	3,4358	1
17	25,37	3,5077	2
18	24,38	3,6478	1
19	24,02	3,7017	1
20	23,36	3,8048	1
21	23,10	3,8470	1
22	22,75	3,9054	2
23	21,92	4,0513	1
24	20,42	4,3454	2
25	18,52	4,7867	5
26	12,62	4,0082	5

Die Abbildungen Nr.21 und 22 zeigen das IR- bzw. Ramanspektrum des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans als mikrokristalline Probe in einem Kaliumbromid-Pressling bzw. als mikrokristalline Probe ohne Verdünnungsmittel. Die Tabelle Nr.7 zeigt die Bereiche für die charakteristischen Frequenzen der Atomgruppierungen mit ihren Intensitäten. Die normalerweise im Infrarotspektrum in einer mittleren Intensität auftretenden CH-Valenzschwingung

erscheint hier in einer mittleren bis starken Intensität mit aufgespaltenen Peaks. Durch das Vorhandensein zweier Phenyl- und einer Phenoxygruppe ist dies erklärbar. Die Absorptionen bei 1595, 1565, 1495, 1455 cm^{-1} beruhen auf den aromatischen Skelettschwingungen, wobei die Bande bei 1495 cm^{-1} die höchste Intensität besitzt. Die im Schwingungsbereich zwischen 1965 und 1660 cm^{-1} erscheinenden 6 Schwingungsbanden sind den aromatischen Kombinations- und Oberschwingungen zuzuordnen, wobei die Form und Anzahl der in diesem Bereich gefundenen Banden eine Funktion des Substitutionsgrades am Benzolring ist (55). Die im Ramanspektrum mit einer mittleren und im Infrarotspektrum mit einer starken Intensität erscheinenden 6 Schwingungsbanden sind charakteristisch für Monosubstitution am Benzolring. Interessant für die Strukturklärung sind die Banden bei

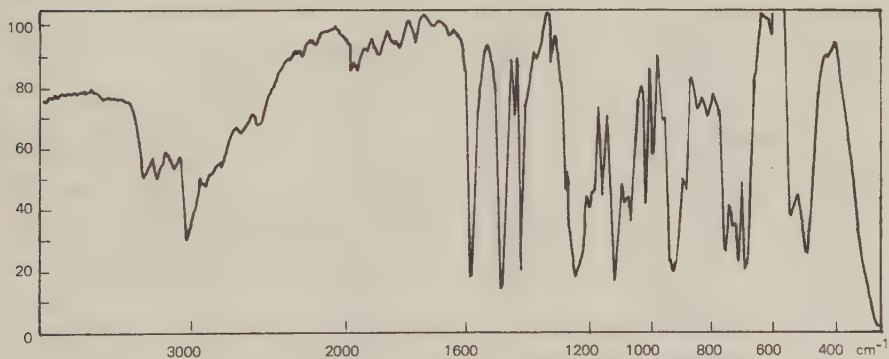


Abbildung Nr.21

Infrarotspektrum des festen 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Tabelle Nr.7

Banden im Infrarot- und Ramanspektrum des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo -1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Ramanspektrum		Infrarotspektrum		Zuordnung
ν (cm ⁻¹)	Intens.	ν (cm ⁻¹)	Intens.	
3340	mittel	3320	stark	v NH
3253	mittel	3240	stark	v NH
3179	stark			v NH
3135	stark	3110	mittel	v NH
3051	sehr stark	3050	stark	v Ar-CH
		3030	mittel	v Ar-CH
2980	stark			
2961	stark	2920	mittel	
2895	mittel			
2840	mittel	2820	mittel	
2565	schwach	2570	schwach	
2525	schwach			
2423	schwach			
		2300	mittel	
		1965	mittel	
		1895	mittel	Ar.Obertöne
		1830	mittel	char. für
		1780	stark	monosubst.
		1720	mittel	Benzol
		1660	mittel	
1590	sehr stark	1595	sehr stark	Ar.Ringskelett
1568	stark	1565	schwach	Ar.Ringskelett
		1495	sehr stark	Ar.Ringskelett
1453	mittel	1455	stark	Ar.Ringskelett
1429	mittel	1430	sehr stark	v Si-Ar.Ring
		1370	mittel	
1335	schwach	1330	stark	
1282	schwach	1282	stark	
1250	mittel	1250	stark	
1210	schwach	1210	mittel	
1190	stark	1190	schwach	v P-O-Ar.
1160	sehr stark	1165	stark	v P-O-Ar.
		1128	mittel	
1114	sehr stark	1115	mittel	v Si-Ar.Ring
1071	mittel	1071	stark	Ar.Ring
1030	sehr stark	1025	sehr stark	Ar.Ring
		1005	stark	Ar.Ring
998	sehr stark	995	stark	v P-O-Ar.
935	schwach	930	stark	v N-N
925	schwach			
		895	mittel	
855	schwach	855	mittel	
825	schwach	825	mittel	v P-N ?
760	schwach	760	stark	CH out of plane
		740	schwach	CH out of plane
		720	stark	CH out of plane
690	sehr stark	695	mittel	v P-N ?
619	sehr stark	610	schwach	
		550	mittel	
		500	stark	
		420	schwach	
231	mittel			
215	stark			
180	mittel			

1430 und 1115 cm^{-1} im Infrarotspektrum, bei 1429 und 1114 cm^{-1} im Ramanspektrum, denn diese sind den Vibrationsschwingungen des Si-Phenylringes bei Monosubstitution des Benzolringes zuzuordnen (54).

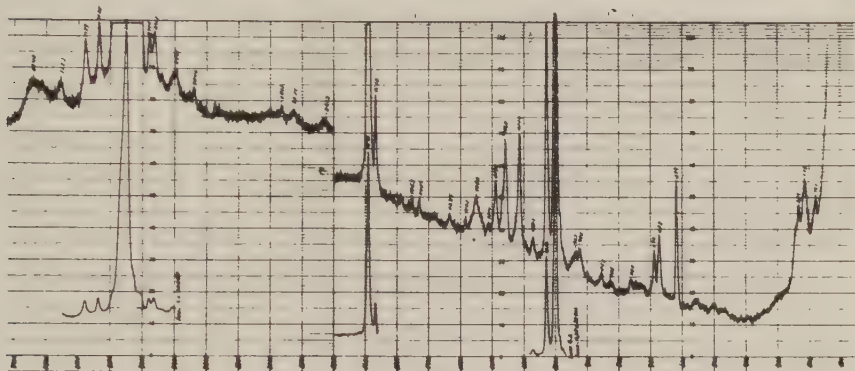


Abbildung Nr.22

Ramanspektrum des festen 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

Im Protonen-Kernresonanz-Spektrum (Abbildung Nr.23), aufgenommen in Dimethylsulfoxid, ist ein starkes Multiplett erkennbar. Die chemische Verschiebung liegt zwischen $\tau = 2,3$ und $3,3$ ppm. 15 Phenylprotonen mit unterschiedlicher Umgebung lassen ein solch intensives Multiplett erwarten. Das Profil dieses Multipletts verändert sich in dem Bereich der höheren Verschiebung beim D_2O -Austausch. Darunter liegen die NH-Protonen analog des methylierten Silicium-Ringsystems. Diese NH-Protonen haben eine Kopplungskonstante von 30 Herz, liegen also in Nachbarschaft zum Phosphoratom. Die NH-Protonen, die keine Kopplung eingehen können, dürften durch die Phenylgruppen am Siliciumatom stark verschoben sein. Die Verschiebung erfolgt

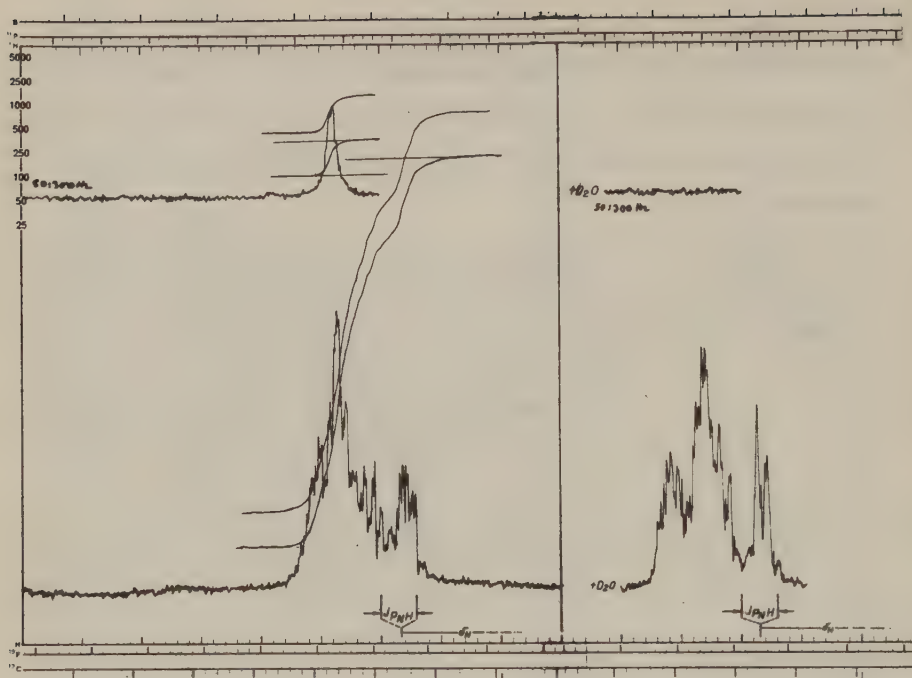


Abbildung Nr.23

Protonen-Kernresonanz-Spektrum des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans.

zu höheren Frequenzen, also tieferem Feld. Ein einzelnes, scharfes Signal erscheint bei $\tau = -2,6$ ppm, welches vollkommen durch D_2O gelöscht wird. Das Verhältnis dieses Signales zum Multipllett der Phenylprotonen bzw. der 2 NH-Protonen beträgt 170 : 18, also ungefähr im erwarteten Verhältnis von 17 : 2 Protonen.

Im Phosphor-Kernresonanz-Spektrum erscheint ein einzelnes Signal $\delta = +42,2$ ppm (P_4O_6 als externer Standart) statt des zu erwarteten Triplettts. Dies könnte mit einem gewissen Wassergehalt des verwendeten DMSO zusammenhängen (Austausch).

c) Versuche zur Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-oxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans

Versuche, das P-O-Ringsystem - das 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-oxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexan - aus Diphenyldichlorsilan und Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylester darzustellen, scheiterten an der Reinigung des Rohproduktes. Nach Umsetzung der Reaktanden und Abziehen des Lösungsmittels und Reinigung an der HV-Apparatur, bleibt ein farbloses Öl zurück. Dieses läßt sich nicht mehr unzersetzt destillieren. Methoden der Reinigung konnten nicht gefunden

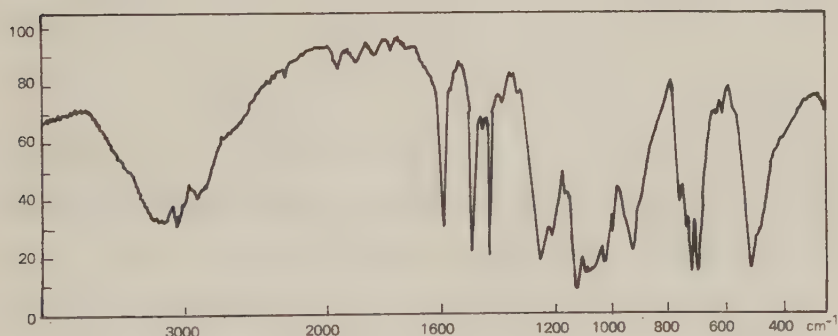


Abbildung Nr.24

Rohprodukt der Umsetzung des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters mit Diphenyldichlorsilan.

werden. Das Infrarotspektrum dieses Rohproduktes zeigt das Vorhandensein aller typischen Schwingungsbanden entsprechend dem P-S-Si-Ringsystem. Die starken Aromatenbanden, die Si-Phenylbande und die NH-Schwingungen sind vorhanden, aber nicht aufgelöst - ein Kriterium für die Reinheit der Substanz.

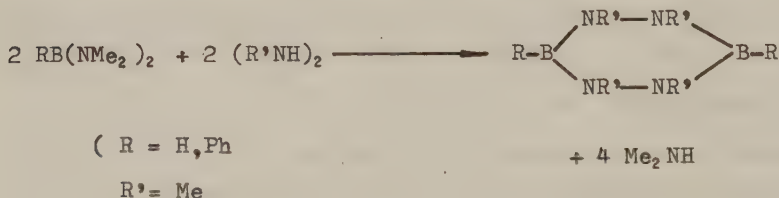
3. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters mit Phenylbordichlorid

Einzig bisher bekannte Synthesemöglichkeit, einen symmetrischen Sechsring mit unsubstituiertem Hydrazin und Bor als Ringbaustein herzustellen, ist die Darstellung des Bis(dimethylamino)phenylborans (18).



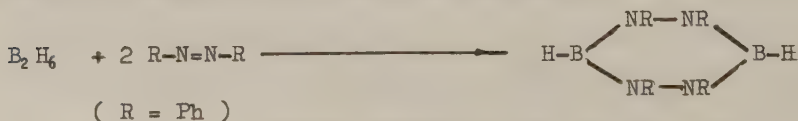
Gleichung 14

Möglichkeiten, den analogen aber substituierten Ringkörper zu synthetisieren, sind vielfältiger. Beispiele dafür sind die Umsetzungen mit substituierten Hydrazinen



Gleichung 15

oder die Addition von Diboran an Azobenzol



Gleichung 16

Diese Synthesen sind Gleichgewichtsreaktionen, man begünstigt durch organische Substituenten die Verschiebung auf die rechte Seite. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte in der Folge $\text{H}_2\text{N-NH}_2 > \text{CH}_3\text{NH-NH}_2 > \text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ beträchtlich abnehmen (22).

Für die Struktur dieser Ringverbindungen werden planare und aplanare Konformationen diskutiert. Bei sp^2 -Hybridisierung aller beteiligten Ringatome wäre eine maximale Überlappung der p_z -Orbitale gewährleistet, die zu hohen π -Bindungsanteilen der B-N-Bindung führen würde. Die planare Struktur muß nicht, trotz maximaler π -Bindungsenergie, auf Grund der Abstoßung der nicht besetzten nichtbindenden Orbitale, den stabilsten Zustand repräsentieren. Falls alle Stickstoffatome des Ringsystemes sp^3 -hybridisiert sind, können eine Sessel- und zwei Wannenformen auftreten(22), das gleiche gilt auch, wenn nur zwei Stickstoff-Ringatome sp^3 -hybridisiert sind. Bei unterschiedlicher Hybridisierung der Stickstoffatome ist eine Polaritätszunahme erkennbar. Nöth und Regnet schließen auf Grund der Größe der Dipolmomente eine planare Ringstruktur der symmetrischen Bor-Hydrazin-Ringsysteme aus (22). Bei den eigenen Versuchen, gemäß Gleichung 4, wurde als Elementdihalogenid stets Phenylbordichlorid verwendet. Es wurden verschiedene Versuche durchgeführt, das Ringsystem mit Phosphor, Bor und zwei Hydrazingruppen als Ringbausteinen darzustellen.

Bei der Umsetzung von Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester mit äquivalenten Mengen Phenylbordichlorid in Anwesenheit Chlorwasserstoffacceptors Triäthylamin erhält man nach

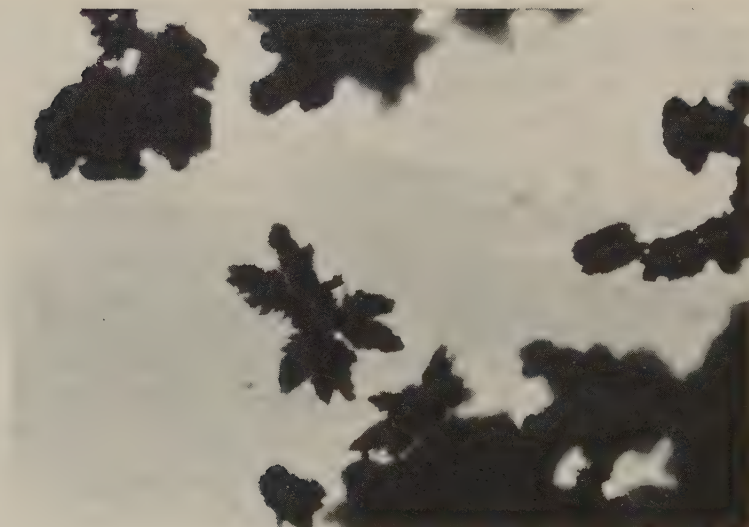
vierstündigem Rühren einen flockigen Niederschlag an Tri-äthylaminhydrochlorid, der gut filtrierbar ist. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran gewählt. Sollte das gewünschte Ringsystem in diesem Lösungsmittel unlöslich sein, ist es äußerst schwierig aus dem Hydrochloridniederschlag das Ringsystem abzutrennen. Beim Einengen des Filtrates am Rotationsverdampfer bleibt ein brauner schmieriger Niederschlag zurück, aus dem nur Nebenprodukte wie nicht umgesetzter Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester, Zersetzungsprodukte, sowie gebildete Polymere (wahrscheinlich des Types $\text{-(NH-NH-P(S,OC}_6\text{H}_5\text{)-NH-NH-B(C}_6\text{H}_5\text{)-NH-NH-P(S,OC}_6\text{H}_5\text{)-}}_n$ erkennbar sind).

Hoffnungsvoller sollten die Umsetzungen von Phenylbordichlorid mit dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester sein. Die Umsetzungen wurden zum Teil in der Verdünnungsapparatur nach Vögtle (Abbildung Nr.36) durchgeführt, also beim Siedepunkt des Lösungsmittels unter Atmosphärendruck. Im Reaktionskolben tritt sofort eine gelbe Färbung auf, erst beim Einengen des Lösungsmittels auf ca. 500 ml fällt ein Niederschlag aus. Mit Hilfe der Cyclisierungsapparatur nach Vögtle ist es nicht möglich, das entstehende Trimethylchlorsilan durch Abdestillation zu entfernen. Gemäß den Darstellungen der symmetrischen Hydrazin-Bor-Sechsringsysteme sollte auch diese Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion sein. Die Gleichgewichtslage kann aber in der Verdünnungsapparatur durch Konzentrationsänderungen, also Entfernung des Trimethylchlorsilans, nicht auf die Seite der Ringbildung verschoben werden. Dies konnte durch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bestätigt werden.

Weitaus sinnvoller war es, die Reaktion durch paralleles Zutropfen der Reaktanden unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungsmittels durchzuführen. Als Lösungsmittel wurde absolutes Chloroform verwendet, wobei auch hier unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde. Während des Zutropfens trat im Reaktionskolben sofort ein weißer Kristalliner Niederschlag auf. Der Vorgang des parallelen Zutropfens erfolgte in einem Zeitraum von 2 Stunden. Die Suspension wurde 3 Stunden nachgerührt, danach über eine G-3-Fritte filtriert, wobei mit wenig Äther gewaschen wurde. Das Filtrat wurde eingeeengt, es blieben nur geringfügige Mengen an öligen Bestandteilen zurück, die IR-spektroskopisch als Nebenprodukte gedeutet werden können. Der Niederschlag wurde in heißem Äthanol gelöst, die unlöslichen Anteile sofort abfiltriert und das Filtrat über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Es fielen feine weiße Kristalle aus, die abfiltriert und eine Stunde am Hochvakuum-pumpstand getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle (Abbildung Nr.25) liegt bei 116°C. Die Elementaranalyse ergibt die Werte

C : gef. 42,38%	theoretisch 47,36%
H : gef. 3,91%	theoretisch 4,63%
N : gef. 17,99%	theoretisch 18,42%

Die Abbildungen Nr.26 und Nr.27 zeigen die Schwingungsspektren der durch Umsetzung von Phenylbordichlorid mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester hergestellten Kristalle (Abbildung Nr.25). Tabelle Nr.8 gibt mögliche Zuordnungen von charakteristischen Schwingungsbanden an. Beim Vergleich der Infrarotspektren von darge-



(70-fache Vergrößerung)

Abbildung Nr.25

Kristalle aus der Umsetzung des Phenylbordichlorides mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester unter gleichzeitiger Abdestillation des Trimethylchlorsilans

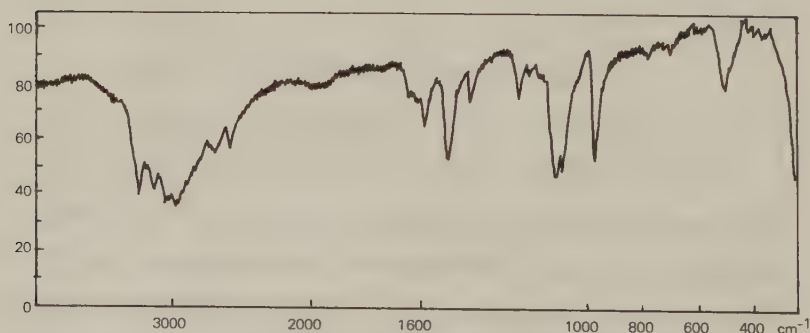


Abbildung Nr.26

Infrarotspektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

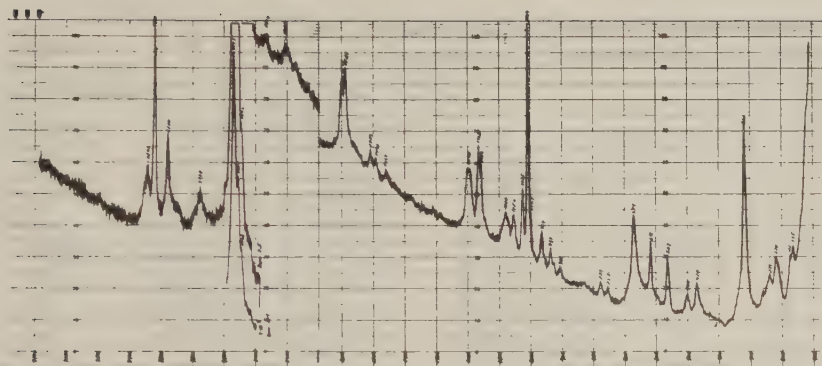


Abbildung Nr.27

Ramanspektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle. stellten Ringverbindungen mit der Abbildung Nr.26 fällt auch hier die Aufspaltung der NH-Banden im oberen Wellenbereich auf. Bedeutsam erscheint die Schwingungsbande bei 1638 cm^{-1} , diese wird im Bellamy (54) den NH_3^+ -Deformationsschwingungen zugeordnet. Die NH_3^+ -Valenzschwingungen liegen im Bereich $3130\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$, befinden sich also genau im Gebiet der NH-valenzschwingungen, womit keinerlei Unterscheidungen möglich sind. Interessant ist die im Infrarotspektrum mit starker Intensität vorhandene Schwingungsbande bei 2580 cm^{-1} . Diese ist deutbar mit N-H...S-Brückenschwingungen, die auf starke Wechselwirkungen innerhalb des Moleküles schließen lassen. Damit wäre die geringe Löslichkeit der Substanz in polaren und apolaren Lösungsmitteln erklärbar (die Substanz löst sich nur in Methanol und in geringen Mengen in Äthanol). Abbildung Nr.28 zeigt das Massenspektrum dieser synthetisierten

Tabelle Nr.8

Banden im Infrarot- und Ramanspektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

Infrarotspektrum		Ramanspektrum		Zuordnung
ν (cm ⁻¹)	Intens.	ν (cm ⁻¹)	Intens.	
		3342	stark	ν NH
		3320	sehr stark	ν NH
3250	stark	3280	stark	ν NH, ν NH ₂ ⁺
3140	stark	3178	mittel	ν NH, ν NH ₂ ⁺
3060	mittel	3071	sehr stark	ν NH, ν NH ₂ ⁺
		3057	mittel	ν NH
		3046	schwach	ν NH
2980	schwach	2964	schwach	
		2905	schwach	
2640	mittel			
2580	stark			N—H...S- Brückenschw. d NH ₂ ⁺
1640	mittel			Ar.Ringskelett
1585	stark	1599	mittel	Ar.Ringskelett
		1589	stark	Ar.Ringskelett
1505	sehr stark	1509	mittel	Ar.Ringskelett
		1491	schwach	Ar.Ringskelett
		1461	schwach	Ar.Ringskelett
1420	stark			d NH, ν BN
1370	schwach			ν BN
1245	stark			
1210	schwach			
1200	schwach	1198	schwach	ν P-O-Ar
		1165	stark	ν P-O-Ar
1125	stark	1156	mittel	ν P-O-Ar
1080	stark	1080	mittel	Ar.Ring
		1054	mittel	Ar.Ring
		1025	stark	Ar.Ring
1005	schwach	1009	sehr stark	Ar.Ring
		1000	mittel	Ar.Ring
970	sehr stark	964	mittel	ν NN
		937	mittel	
		908	schwach	
780	mittel	779	mittel	CH out of plane
		753	mittel	CH out of plane
700	mittel			
		671	stark	
605	schwach	618	stark	
		562	stark	
505	sehr stark	500	mittel	
		470	mittel	
		320	sehr stark	
		239	schwach	
		220	mittel	
		172	schwach	
		165	mittel	

Tabelle Nr.9

Guinier Aufnahme (Cu-K_α-Strahlung) der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

Reflex	Schichtabstand	Beugungswinkel	Intensität
Nr.	d (Å)		
1	5,6900	15,56	1
2	5,4868	16,14	1
3	5,3199	16,65	1
4	5,0490	17,55	1
5	4,7562	18,64	1
6	4,5622	19,44	1
7	4,2608	20,83	1
8	4,0751	21,81	1
9	3,7447	23,74	1
10	3,5588	25,00	1
11	3,1996	27,86	2
12	3,1806	28,03	2
13	3,0878	28,89	2
14	3,0143	29,61	1
15	2,9838	29,92	2
16	2,9274	30,51	5
17	2,8174	31,79	1
18	2,7742	32,24	1
19	2,7088	33,04	1
20	2,6704	33,53	1
21	2,6151	34,26	1
22	2,5272	35,49	1
23	2,4913	36,02	1
24	2,4288	36,98	1
25	2,3492	38,28	1
26	2,1367	42,26	5
27	2,0873	43,31	1
28	2,0390	44,39	1

Verbindung, Tabelle Nr. 10 gibt mögliche Fragmentierungen mit ihren relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak an. Bedeutsam ist das intensive Molekülion ($m/e = 310$), welches gegenüber der berechneten Molmasse ca. 5 (± 2) Masseneinheiten zuviel aufweist. Diese Erhöhung der Molmasse ist nur mit einer Protonierung des Ringmoleküles erklärbar. Andere Möglichkeiten der Reinigung als durch Umkristallisation

aus prototropen Lösungsmitteln konnten nicht gefunden werden. Das Massenspektrum des Rohproduktes liefert den erwarteten Molpeak bei 306. Beide Massenspektren, das des Rohproduktes und das der aus Äthanol umkristallisierten Verbindung liefern das für Bor typische Isotopenmuster

	B 11 : B 10	= 81,17 % : 18,83 %
Rohprodukt	306 : 307	= ca. 4 : 1
umkristallisierte		
Verbindung	310 : 311	= 45,64 % : 10,51 %

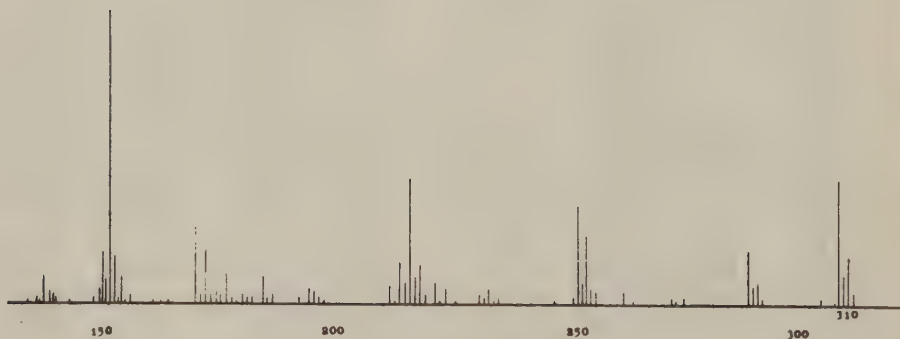


Abbildung Nr.28

Massenspektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

Das Phosphor-Kernresonanz-Spektrum der umkristallisierten Verbindung zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von +45,2 ppm. Nach Tabelle Nr.1 ist diese Verschiebung durchaus mit einer Ringstruktur interpretierbar.

Das Protonen-Kernresonanz-Spektrum (Abbildung Nr.29) zeigt ein

Tabelle Nr.10

Massenspektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

m/e	rel.Intens.	mögliche Zuordnung
312	16,74	Molpeak
311	10,51	
310	45,64	
293	7,86	$C_6H_5-O-P(S) \begin{smallmatrix} \nearrow NH-NH-BC_6H_5 \\ \nwarrow NH^+ \end{smallmatrix}$
292	6,13	
291	19,41	
254	5,92	$(C_6H_5-O-P-NH-NH-BC_6H_5)^+$
253	24,75	
252	7,30	
251	35,99	
233	5,45	$(C_6H_5-O-P(S)(NH-NH)_2B)^+$
223	5,29	$(C_6H_5-O-P(S)(NH-NH_2)_2)^+$
221	7,03	
218	14,20	$(C_6H_5-O-P(S)(NH-NH)_2)^+$
217	9,74	
216	45,27	
215	7,43	
214	14,93	
188	9,59	$(C_6H_5-O-P(S)NH-NH_2)^+$
181	10,44	
176	18,85	
174	26,72	
156	9,54	$(C_6H_5-O-P(S))^+$
154	16,59	
153	100,00	
151	17,01	
139	8,34	$(O-P(S)(NH-NH)_2)^+$
107	6,70	$(O-P(S)NH)^+$
103	8,63	$(NHBC_6H_5)^+$
77	26,52	$C_6H_5^+$
76	6,46	
64	7,22	$(PNHNH_2)^+$
62	19,31	
58	43,00	$(PNN)^+$

(Massen unter 5% Häufigkeit sind nicht angegeben, ebenso die Fragmente unter den Masseneinheiten 50).

scharfes Signal bei $\delta = 7,48$ ppm mit einem breiten, nicht aufgelösten Signal in unmittelbarer Nachbarschaft (welches durch D_2O gelöscht wird). Das Signal bei $\delta = 7,48$ ppm ist den 10 Phenylprotonen zuzuordnen, das breite Signal dürften die NH-Protonen sein, die zum Teil unter den Phenylprotonen liegen.

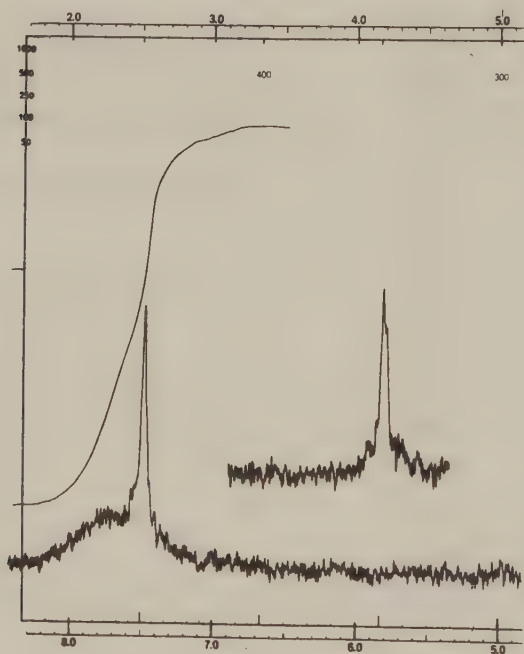


Abbildung Nr.29

Protonen-Kernresonanz-Spektrum der in Abbildung Nr.25 abgebildeten Kristalle.

Die umkristallisierte Substanz mit dem Schmelzpunkt $116^{\circ}C$ zersetzt sich an der Luft unter Bildung gelber, obstartig riechender Produkte. Die Verbindung löst sich nur in Methanol,

geringfügig in Äthanol.

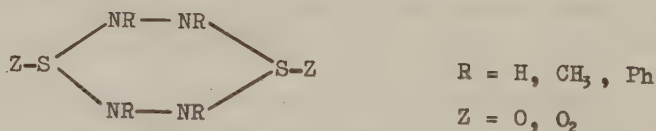
Bor konnte sowohl im Rohprodukt als auch aus der umkristallisierten Verbindung flammenphotometrisch als Borsäuremethylester nachgewiesen werden. Der qualitative Phosphornachweis mit Ammoniummolybdat ist ebenfalls positiv.

Aus den Molekülschwingungen, aus den Massenspektren, aus den Kernresonanz-Spektren und den chemischen Eigenschaften ergibt sich die Erkenntnis, daß das erstrebte Ringsystem mit diesem neuartigen Syntheseweg über den Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester darstellbar ist, und daß andere Wege der Reinigung noch gefunden werden müssen.

Über die Struktur der aus Äthanol umkristallisierten Verbindung lassen sich Aussagen treffen. Die in unmittelbarer Nachbarschaft des Bors befindlichen Stickstoffatome dürften sp^3 -hybridisiert sein. Das Bor könnte durch Promovierung ebenfalls maximale Koordination unter Absättigung seiner unbesetzten Orbitale erreichen. Leider konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Dipolmessungen angefertigt werden, die weitere Strukturhinweise liefern könnten. Die unterschiedliche Hybridisierung der Stickstoffatome ist mit der Löslichkeit der Substanz vollkommen vereinbar, planare Struktur des Moleküles ist wahrscheinlich auszuschließen. Durch die Umkristallisierung tritt wahrscheinlich Protonisierung der Verbindung auf, wobei Molekülstabilisierung durch Tautomerie erfolgen könnte.

4. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters mit Sulfurylchlorid

Schon im Jahre 1835 konnte die am längsten bekannte Schwefel-Stickstoff-Ringverbindung, das S_4N_4 , dargestellt werden. Gerade deshalb erscheint es bemerkenswert, daß seit 140 Jahren zwar Fortschritte in Darstellungsverfahren und theoretischen Erkenntnissen gesammelt werden konnten, aber grundlegende Untersuchungen über dieses Gebiet der anorganischen Heterocyclenchemie noch nicht durchgeführt wurden. Offensichtlich besitzen cyclische Schwefel-Stickstoff-Ringsysteme einerseits keinerlei wirtschaftliches Interesse, außerdem dürften bei den Synthesen dieser Ringverbindungen Schwierigkeiten zu erwarten sein. So ist bis heute kein symmetrischer Sechsringheterocyclus des Typs



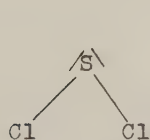
isoliert worden. Während unter Verwendung von Bor, Silicium, Germanium oder Phosphor diese Ringe isoliert sind, zum Teil sogar mit unsubstituierten Hydrazingruppen, ist dies mit Schwefel noch nicht gelungen.

Offenkettige Dihydrazin-Schwefelverbindungen sind bekannt, lassen aber auch dort nicht ganz problemlose Synthesen erkennen. So wird z.B. in der älteren Literatur über die Darstellung eines Sulfuryldihydrazides berichtet, diese

Verbindung konnte im Arbeitskreis Engelhardt nur in Form ihrer Salze isoliert werden (21), (62), (62).

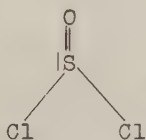
Hoffnungsvoll sollten deshalb die Syntheseveruche nach Gleichung 4 sein, Ringsysteme herzustellen, in denen zwei Hydrazingruppen und jeweils ein Phosphor - und ein Schwefelatom als Ringbausteine enthalten sind. Als Ausgangssubstanz erschien die Verwendung des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters nicht günstig, da gemäß den Versuchen bei der Darstellung des Ringes mit Bor als Ringbaustein, das Ringsystem mit dem Hydrochloridniederschlag ausfällt und von diesem Niederschlag sehr schwer abzutrennen ist. Zu erwarten ist, daß das zu synthetisierende Ringsystem extrem hydrolyseempfindlich ist.

Sinnvoller sollten die Versuche mit der silylierten Verbindung sein, denn durch die Reinigungsart - Destillation des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters im Hochvakuum - ist ein reines und wasserfreies Ausgangsprodukt herstellbar. Als Elementdihalogenide bieten sich Schwefelverbindungen mit unterschiedlichsten Oxidationszahlen wie Schwefeldichlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid an, die bei einem Ringschluß unterschiedliche Koordination des Ringschwefels bewirken würde.



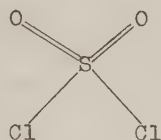
KZ = 2

OZ = +2



KZ = 3

OZ = +4



KZ = 4

KZ = +6

Unsubstituierte Hydrazinverbindungen sind starke Reduktionsmittel, womit als einzusetzende Elementdihalogenidbestandteile nur Verbindungen in Frage kommen, in der der Schwefel die höchste Oxidationszahl besitzt. Da Sulfurylchlorid sich leicht destillativ reinigen läßt, wurde nur dieses Dihalogenid eingesetzt.

Die Versuche gemäß Gleichung 4 mit Sulfurylchlorid und dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester wurden bei variablen Temperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Auch hier zeigt sich, daß unbedingt in großer Verdünnung gearbeitet werden muß. Die Temperatur scheint den Erfolg der Synthese nicht unmittelbar zu beeinflussen. während unterschiedliche Konzentrationen der Reaktanden zu verschiedenen Ergebnissen führen.

Arbeitet man mit einem Überschuß an Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester, so erhält man eigenartigerweise schwarzbraune, an der Luft unbegrenzt haltbare, Substanzen. Diese haben keinen feststellbaren Schmelzpunkt, lösen sich aber sehr gut in Methanol, gut in Äthanol und geringfügig in Dioxan. Der qualitative SO_4 -Nachweis ist positiv. Im Infrarotspektrum findet im oberen Wellenbereich keinerlei Auflösung statt (Abbildung Nr.30). Im mittleren Bereich ($1650\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) sind Phenylbanden ($1590, 1495\text{ cm}^{-1}$) vorhanden, diese erscheinen aber nicht in der Intensität und Auflösung vergleichbarer Spektren. Die Schwingungsbande bei 1160 cm^{-1} ist sowohl mit einer symmetrischen P-O-Ar-Valenzschwingung als auch mit einer symmetrischen N-S-O-Valenzschwingung interpretierbar. Wahrscheinlich liegen kettenförmige Polymere

des Types

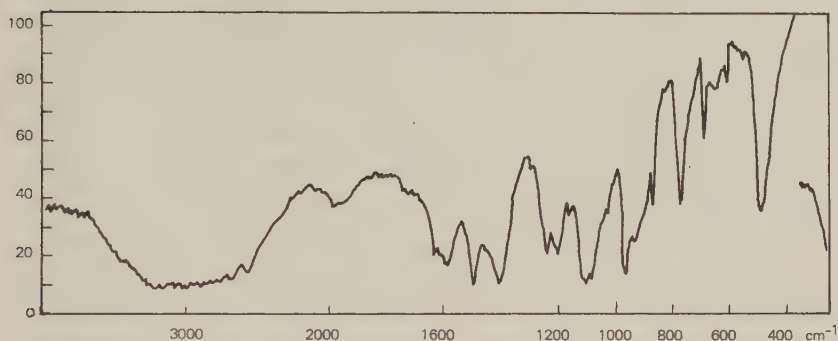
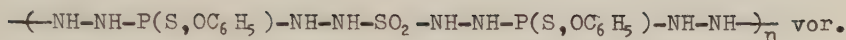


Abbildung Nr.30

Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester im Überschuß.

Wählt man Sulfurylchlorid im Überschuß, so erhält man beim parallelen Zutropfen in Tetrahydrofuran keinen Niederschlag. Erst nach Aufarbeitung erhält man weiße Kristalle, die aus Äthanol umkristallisierbar sind. Der SO_4 -Nachweis verläuft auch hier positiv. Im Massenspektrum dieser weißen Kristalle erscheint der letzte Peak bei 256, der nicht deutbar ist. Das Infrarotspektrum sollte deshalb mehr Aufschluß über die Art der Verbindung geben (Abbildung Nr.31). Im oberen Wellenlängenbereich sind keine NH-Banden mehr erkennbar, ebenso sind die Aromatenbanden stark verschoben und haben ein völlig verändertes Aussehen ($1580, 1480, 1405 \text{ cm}^{-1}$). Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt über 200°C . Eine Bildung der gewünschten Ringverbindung kann ausgeschlossen werden.

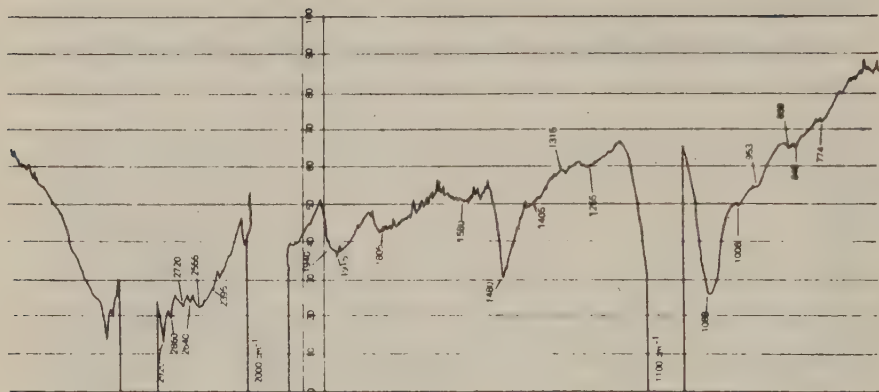


Abbildung Nr.31

Umsetzung von Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester mit Sulfurylchlorid im Überschuß.

Führt man die Reaktion mit äquimolaren Mengen, unter stetigem Abdestillieren des Lösungsmittels (Chloroform), durch, so fällt in der Siedehitze ein weißer Niederschlag aus. Rührt man die Suspension über Nacht und saugt dann das restliche Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum ab, so erhält man ein schmieriges, weißes Produkt. Der Hauptanteil dieser Substanz löst sich in Methanol, filtriert man die in Methanol unlöslichen Anteile ab und zieht dann das Lösungsmittel ab, so erhält man eine feste weiße Masse. Versuche, diese Substanz aus Methanol oder Äthanol umzukristallisieren, waren nicht erfolgreich. Ebenso gelang es nicht, die Substanz mit unpolaren Lösungsmitteln auszufällen. Es bestand nur die Möglichkeit, diese feste Substanz mit Chloroform zu versetzen und längere Zeit intensiv zu rühren und am Rückfluß zu kochen. Danach wurde abfiltriert, aus dem Chloroformfiltrat

konnten nur gelbe ölige Bestandteile in geringen Mengen isoliert werden, die nur als Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte IR-spektroskopisch gedeutet werden konnten. Die in Chloroform unlöslichen Bestandteile wurden am Hochvakuumumpumpstand eine Stunde getrocknet. Andere Methoden der Reinigung konnten nicht gefunden werden. Obwohl man annehmen kann, daß die so isolierte Substanz nicht in reiner Form vorliegt, wurden trotzdem verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Mit diesen sollte geklärt werden, ob sich das Syntheseprinzip auf Stickstoff-Schwefel-Ringknüpfung übertragen läßt. Schon das Massenspektrum dieser Substanz liefert wertvolle Informationen.

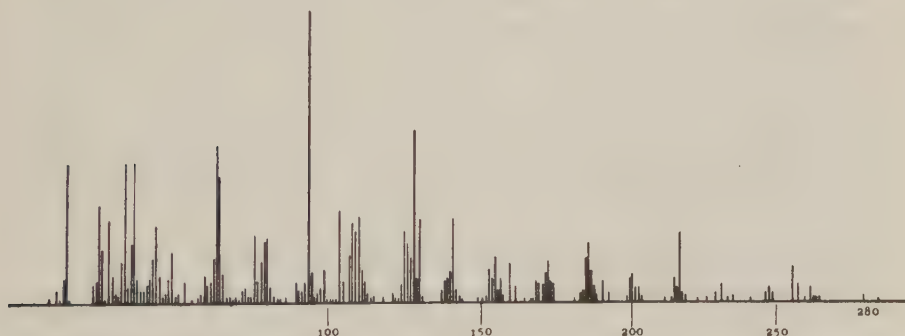


Abbildung Nr.32

Massenspektrum der bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Sulfurylchlorid mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester isolierten Substanz.

Abbildung Nr.32 zeigt einen Molpeak bei 284 mit einer Intensität von 9,5% bezogen auf den Basispeak 218 entsprechend

dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester (berechnete Molmasse 280,3). Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 87-88°C, die Verbindung zersetzt sich an der Luft sofort.

Die Elementaranalyse ergab die Werte

C : gef. 12,45%	theoretisch 25,71%
H : gef. 6,17%	theoretisch 3,24%
N : gef. 29,38%	theoretisch 19,99%
	38,81% (potentiometrisch)

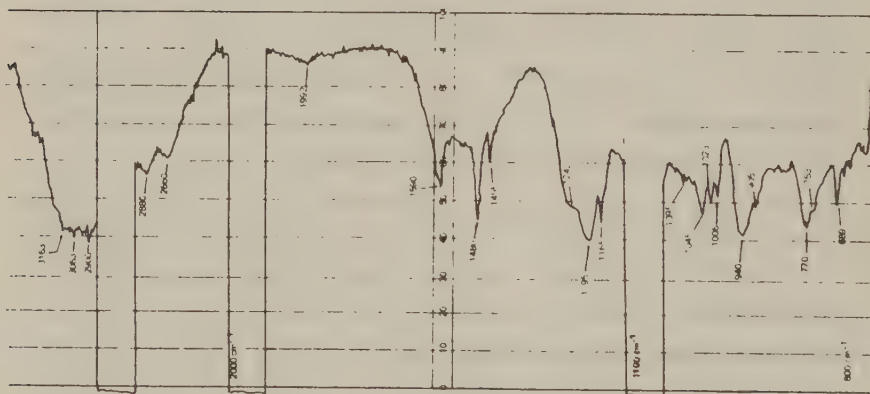


Abbildung Nr.33

Infrarotspektrum der bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Sulfurylchlorid mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester isolierten Substanz.

In den Schwingungsspektren der synthetisierten Verbindung müßten charakteristische Schwingungsfrequenzen auftreten, die Ringstrukturhinweise geben können.

Es ist bekannt, daß Spuren von Verunreinigungen oder fluoreszierenden Stoffen das Ramanspektrum einer Verbindung völlig überdecken können. Trotz starker Fluoreszenz sind im Ramanspektrum die NH-Schwingungsbanden bei 3053 und 3150 cm^{-1} , eine Aryl-Ringskelettschwingungsbande bei 1505 cm^{-1} , eine symmetrische NN-Valenzschwingungsbande bei 980 cm^{-1} sowie eine zuordenbare NSO-Valenzschwingung bei 1360 cm^{-1} und eine SN-Valenzschwingung bei 745 cm^{-1} erkennbar. Weitere Absorptionsbanden werden durch zu starke Fluoreszenz überdeckt.

Das Infrarotspektrum (Abbildung Nr.33) dieser Substanz zeigt im oberen Wellenbereich eine breite Schulter bei 3163-2950 cm^{-1} , in der sich die NH-Valenzschwingungen befinden. Die Phenyl-Skelettringschwingungen sind mit starker Intensität bei 1590, 1489, 1455 cm^{-1} erkennbar. Neben den Arylschwingungen um 1000 (1070, 1045, 1020 cm^{-1}) sind auch die P-O-Aryl-Valenzschwingungen bei 1195 und 940 cm^{-1} zu sehen. Für die zu diskutierende Ringstruktur sind die Schwingungsbanden bei 1165 (symmetrische NSO-Valenzschwingung) und bei 770 cm^{-1} (SN-Valenzschwingung) von Bedeutung. Eine mögliche asymmetrische NSO-Valenzschwingung könnte sich im Bereich der Phenylschwingung (1455 cm^{-1}) befinden.

Das Phosphor-Kernresonanzspektrum der Substanz zeigt ein schwaches Signal bei einer chemischen Verschiebung von + 49,4 ppm. Dieses Signal reiht sich nahtlos in die chemischen Verschiebungen anderer analoger Ringsysteme ein.

Das Protonen-Kernresonanzspektrum (Abbildung Nr.34) zeigt ein ähnliches Signal wie bei dem Protonenspektrum der aus Phenylbisdichlorid und dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thio-

phosphorsäurephenylester isolierten Substanz. Das den NH-Protonen entsprechende Signal befindet sich hier aber auf der anderen Seite des bei einer chemischen Verschiebung von 7,85 ppm auftretenden Aromatensignales. Bei D₂O-Zugabe fällt die Substanz aus, d.h. es tritt sofort hydrolytische Spaltung ein.

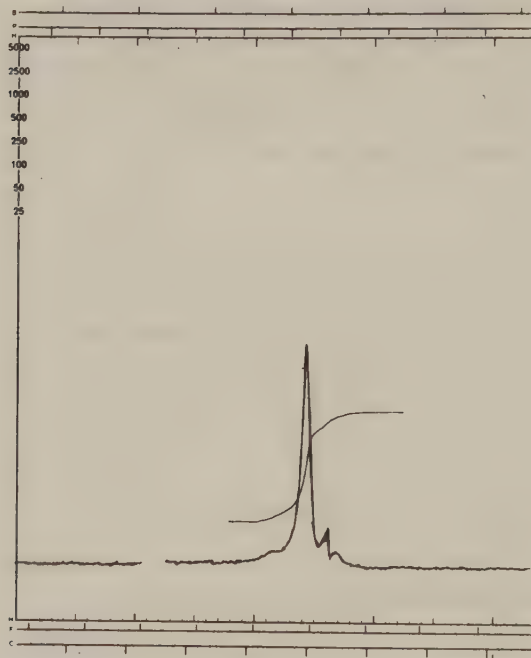


Abbildung Nr.34

Protonen-Kernresonanz-Spektrum der bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von Sulfurylchlorid mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester isolierten Substanz.

Liegt Schwefel als Ringbaustein vor, so ist dieser tetrakordiniert. Bei dieser KZ wird gewöhnlich sp^3 -Hybridisierung des Schwefels angenommen (63). Die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels wird bei Ringverbindungen häufig diskutiert, so daß man von einem sp^3 -Gerüst sprechen kann, dem sich die d-

Orbitale überlagern. Dabei muß nicht unbedingt Hybridisierung der d-Orbitale vorausgesetzt werden. Über Bindungsstärken, Bindungslängen und Bindungswinkel der S-N-Bindung existieren differenzierte Angaben. Als einzige verlässliche Größe ist eine S-N-Valenzschwingung anzugeben, wobei jedoch keine zusammenhängenden Untersuchungen über S-N-Ringe bekannt sind. - Für qualitative Bindungsbetrachtungen läßt sich die Beschreibung heranziehen (64), (65), daß der s-Charakter der Hybridorbitale sich mit der Elektronegativität der Substituenten verändert, d.h. Substituenten mit geringer Elektronegativität bewirken starke s-Orbitalbeteiligung und umgedreht steigt der p-Orbitalcharakter bei stark elektronegativen Substituenten. Die S-N-Bindungsanordnung sollte bei dem zu synthetisierendem Ringsystem auf Grund der Verringerung der Elektronendichte am Schwefel durch die Sauerstoffatome steigen. Dadurch sind wiederum auch Ladungsänderungen am Schwefelatom möglich. Hinzu kommen noch induktive und Resonanzeffekte die die Elektronendichte am Ringatom stark beeinflussen können.

Auf Grund des Massenspektrums, der Schwingungsspektren und der Kernresonanzspektren sind Hinweise für ein gebildetes Ringsystem mit Schwefel als Ringbaustein vorhanden. Es müssen aber noch geeignete Methoden der Reinigung gefunden werden. Prototrope Lösungsmittel sollten auch hier vermieden werden, obwohl der Einfluß bei dem hier zu diskutierendem Ringsystem nicht so bedeutend sein dürfte. Dimethylsulfoxid, über Calciumhydrid absolutiert, scheint ein geeigneteres Lösungsmittel zu sein. Aus zeitlichen Gründen konnten im Rahmen dieser Arbeit die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt werden.

III. Zusammenfassung

Ausgehend vom Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester und Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester war es möglich, einen neuen Sechsringheterocyclus mit Hydrazin, Phosphor und Silicium als Ringbausteinen, zu synthetisieren. Diese Ringverbindung - das 1-Sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexan - konnte in Methyl- und Phenylsubstituierter Form am Siliciumatom hergestellt werden. Versuche zur Darstellung von Ringverbindungen, ausgehend von Elementdihalogeniden wie Dichlorphenylphosphin, Sulfurylchlorid ergaben Rohprodukte deren Reinigung nicht gelang. Die Umsetzung der Phosphorhydrazinverbindungen mit Phenylbordichlorid führte zu einer Verbindung, die nur aus prototropen Lösungsmitteln umkristallisierbar ist, und an der Ringstruktur zu diskutieren ist. Weiterhin konnten bekannte Sechsringsysteme des Phosphors - das 1,4-Diphospha-2,3,5,6-tetraza-cyclohexan, sauerstoff- und schwefelsubstituiert am Phosphor - auf neuartigem Syntheseweg in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Dabei konnte der Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylester als neues Zwischenprodukt für Ringsynthesen mit Hydrazin als Ringbaustein erstmals isoliert werden.

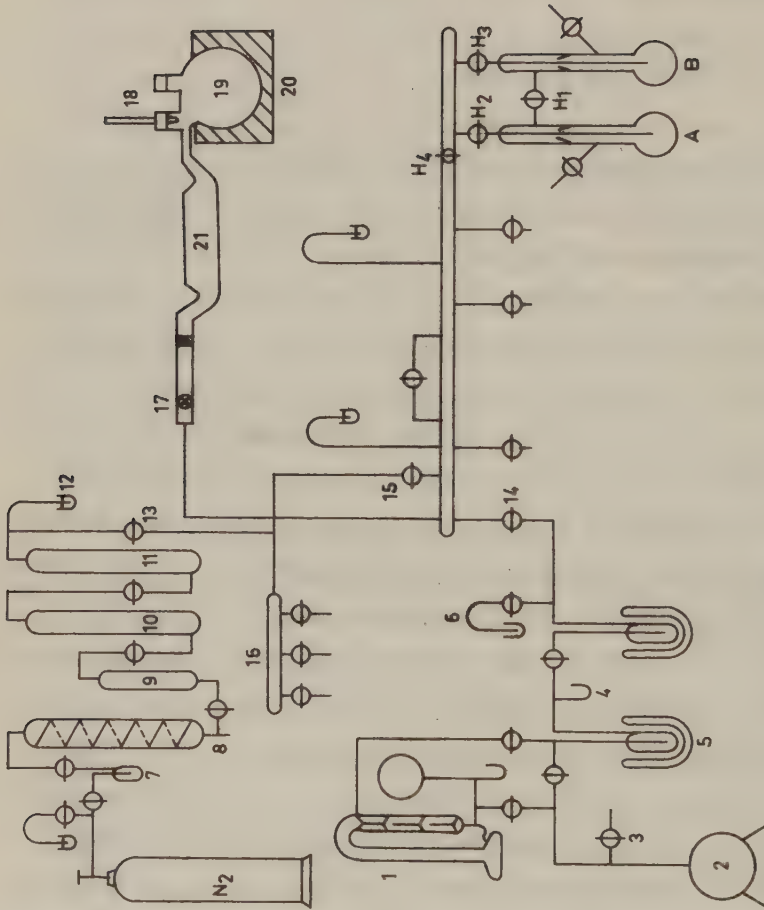
B. Experimenteller Teil

I. Apparatives

1. Die Hochvakuumapparatur

Bei Reinigungsversuchen und Hochvakuumdestillationen wurde eine Hochvakuumapparatur nach Stock verwendet (Abbildung Nr.35). Der Hochvakuumumpumpstand besteht aus einer Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarzglas -1- mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Fabrikat Leybold "trivac" S3) -2- und zwei Kühlfallen -5-, die zum Ausfrieren kondensierbarer Gase mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Der Pumpstand ist mit einem Überdruckventil -6- abgesichert und mit einem abgekürzten Mac-Leod-Manometer -4- zur Messung des Druckes versehen. Nach dem Hahn -14- teilt sich die Vakuumhauptleitung in die Reaktionsteile -16- und -22-. Am Reaktionsteil -16- wurden alle Arbeiten wie Destillieren und Reinigen von Substanzen durchgeführt. Mit Hahn -15- bestand die Möglichkeit, das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff aufzuheben.

Der Stickstoff aus der Gasflasche wurde mit einem Kupferturm (Füllung BTS-Katalysator der Badischen Anilin- und Sodafabriken) -8- von Sauerstoffresten befreit und über Türme mit Silikagel -9-, Magnesiumperchlorat -10- und Phosphorpentoxid -11- getrocknet. Zur Sicherung war auch dieser Teil mit einem Überdruckventil und einem Blasenprüfer -7- versehen. Nach dem Hahn -17- schließt sich der Reaktionsteil -16- mit



dem Säbelkolben an. Der Säbelkolben -21- ist mit einem Kernschliff NS 29/32 unmittelbar mit der Hochvakuumapparatur verbunden. Der Kolben -19- befindet sich bei den durchgeführten Destillationen vollkommen in der Ölbad-Flüssigkeit. Zur Kontrolle dient das Thermometer -18-. Der Reaktionsteil -22- führt direkt zum Hydrazinteil mit den Hähnen H_4 , H_5 und den beiden Schlenkrohren A und B.

2. Die Verdünnungsapparatur

Zur Durchführung von Cyclisierungsreaktionen wurde teilweise die nach dem Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip arbeitende Apparatur nach Vögtle verwendet. Aus zwei Tropftrichtern konnten die abtropfenden, verdünnten Reaktanden, durch das rückfließende Kondensat gleichmäßig stark verdünnt, auf getrenntem Wege in den Reaktionskolben gelangen. Das Verdünnungsverhältnis ist mit dieser Apparatur leicht zu bestimmen und zu verändern, wobei der Zufluß der Reaktionslösungen kontinuierlich und nicht in Form einzelner Tropfen erfolgt.

Den Kern der Apparatur bilden zwei koaxial angeordnete Rohre, in die jeweils ein Verdünnungsknie über Kondensat-Abflußrohre von einem einzigen zentralen Intensiv-Rückflußkühler, durch den auch die Rührwelle geführt ist, münden.

Die durch das Lösungsmittelkondensat verdünnten, durch die beiden Tropftrichter zugetropften, Reaktionslösungen fließen getrennt einerseits an der Innenwand des äußeren Koaxialrohres, andererseits innerhalb des inneren Koaxialrohres herab.

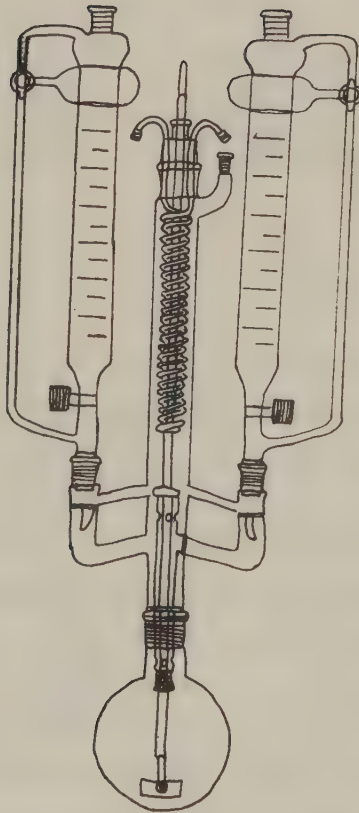


Abbildung Nr. 36

Zweikomponenten - Verdünnungsprinzip - Apparatur
nach Vögtle.

Die im inneren Koaxialrohr befindliche Lösung gelangt durch die untere, aus Hostaflon gefertigte Rührbuchse, bzw., durch die Öffnungen oberhalb derselben in den Reaktionsraum.

3. Schwingungsspektren

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit verschiedenen Infrarotspektrographen der Firma Beckmann (Modelle IR 10, IR 12 und IR 20). Die Ramanspektren wurden mit dem Spektrographen der Type "cary 82" mit Dreifachmonochromator von der Firma Cary instruments (Varian) angefertigt. Als Lichtquelle diente ein Krypton-Laser von Spectra Physics mit einer Erregerlinie von 6471 cm^{-1} und einer Leistung von 100 mW. Die Infrarotspektren wurden in der Regel von mikrokristallinen Proben in Kaliumbromidpresslingen, die Ramanspektren von grobkristallinen Materialien ohne Verdünnungsmittel aufgenommen.

4. Kernresonanzspektren

Die Protonen- und Phosphor-Kernresonanz-Spektren wurden im Institut für Organische Chemie der Freien Universität mit NMR-Spektrometern der Firma Varian, Typen XL 100 und XL 60, angefertigt.

5. Massenspektren

Die Massenspektren wurden ebenfalls im Organisch-chemischen Institut der Freien Universität mit den Massenspektrographen CH 5 und "Gnom" der Firma Varian angefertigt. Zum Teil konnten die Massenspektren über eine Datenverarbeitungsanlage intensitätsmäßig als Linienspektren ausgedruckt und die Fragmente prozentmäßig angegeben werden.

6. Elementaranalyse

Die C,H,N-Werte wurden im Organisch-chemischen Institut der Freien Universität mit einem C-H-N-Analyzer bestimmt.

7. Röntgenbeugungsaufnahmen

Die Aufnahmen erfolgten mit einer Guinierkamera nach Hoffmann und Jagodzinski mit Cu-K_{α} -Strahlung im Vorstrahlbereich. Dabei wurde eine Nujolsuspension der entsprechenden Verbindungen hergestellt und auf Glasplatten verstrichen. Als Eichsubstanz wurde Silicium verwendet. Die Beugungswinkel wurden mit einem Guinier-Viewer ermittelt, die Intensitäten visuell festgestellt.

II Ausgangsverbindungen und Analysenverfahren

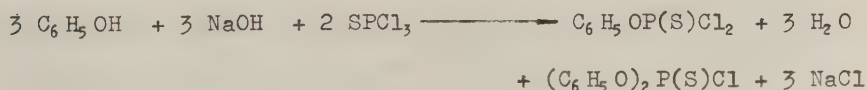
1. Herkunft und Reinheit der verwendeten Ausgangsverbindungen

Die Silylierungsmittel (zur Synthese), wie Trimethylchlor-silan-Gehalt 98% (GC), spez.Gewicht 0,857-0,858 g/cm³, Dime-thylchlorsilan-Gehalt 98% (alkalimetrisch), spez.Gewicht 1,218-1,221 g/cm³, wurden von der Firma Merck-Schuchardt bezogen und ohne Reinigung eingesetzt.

Zur vollkommenen Wasserfreiheit wurden alle Lösungsmittel nach den geläufigen Absolutierungsmethoden gereinigt (Chloroform mit Calciumchlorid, Tetrahydrofuran mit Natrium, Methanol mit Magnesium/Jod und Dimethylsulfoxid mit Calciumhydrid) und anschließend bei den entsprechenden Siedetemperaturen destilliert. Nach der Reinigung wurden die Lösungsmittel über Molekularsiebe in Perlform von der Firma Merck (4 Å und 3 Å) aufbewahrt.

Das Phosphoroxidtrichlorid (Gehalt 98% - argentometrisch, spez.Gewicht 1,668 g/cm³) und das Thiophosphorylchlorid (Gehalt 98%, spez.Gewicht 1,668 g/cm³) konnten ebenfalls direkt von der Firma Merck-Schuchardt bezogen werden. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

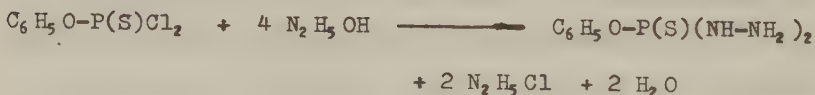
Den Dichlorothiophosphorsäurephenylester erhält man beim



Gleichung 17

Schütteln von Thiophosphorylchlorid mit einer Lösung von Phenol in 10 %iger Natronlauge (Gleichung 17). Die beiden entstehenden Chloride lassen sich leicht durch Destillation unter vermindertem Druck (Wasserstrahlvakuum) voneinander trennen. Eine erneute Destillation an der Siebbodenkolonne liefert den gewünschten reinen Dichlorothiophosphorsäurephenylester (Siedepunkt 113,5 - 114,5°C bei 9 Torr, spez. Gewicht 1,4074 g/cm³) (21), (24).

Beim Schütteln des Dichlorothiophosphorsäurephenylesters in Verdünnung mit dem gleichen Volumen Benzol mit überschüssigem Hydrazinhydrat, welches mit der gleichen Menge Eis versetzt worden ist, erhält man in weißen Kristallen den Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester.

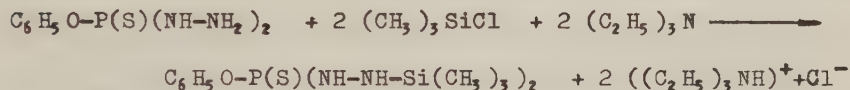


Gleichung 18

Nach Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die weißen Kristalle bei 95°C (21), (25).

Setzt man 8 g des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters (0,037 Mol), in 600 ml abs.THF gelöst, innerhalb von zwei Stunden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre mit 10,1 ml Trimethylchlorsilan (0,078 Mol) in Verdünnung mit 50 ml abs.THF um, so erhält man im Beisein von 11,2 ml Triäthylamin (0,078 Mol - von der Firma Merck bezogen, mit Bariumoxid getrocknet und über eine Kolonne bei 88-90°C destilliert, spez.Gewicht 0,73 g/cm³) als Nebenprodukt das weiße, dickflockige Triäthylaminhydrochlorid. Filtriert man diesen Niederschlag ab, engt das Filtrat am Rotationsverdampfer

ein und entfernt restliche Lösungsmittel sowie Verunreinigungen über eine Kühlfalle an der Hochvakuumapparatur, so erhält man ein gelbes dickflüssiges Öl. Destilliert man dieses Öl bei 10^{-4} - 10^{-5} Torr (Endvakuum an der Pumpe) mit Hilfe eines Säbelkolbens (Siedetemperatur je nach Destillationsgeschwindigkeit zwischen $80 - 100^{\circ}\text{C}$), so erhält man den Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester in Form farbloser Kristalle (Schmelzpunkt $37-39^{\circ}\text{C}$). Die Ausbeuten bewegen sich um 80 % bezogen auf den eingesetzten Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester (26), (57).



Gleichung 19

Von den einzusetzenden Elementdihalogeniden konnten nur das Dichlordimethylsilan, Diphenyldichlorsilan und das Dichlorphenylphosphin (von der Firma Merck - Gehalt 98 % (GC), spez. Gewicht $1,320 - 1,322 \text{ g/cm}^3$) direkt eingesetzt werden. Sulfurylchlorid wurde durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt.

Versetzt man 100 g Tetraphenylzinn (von der Firma Merck) mit 1200 ml Benzol, und läßt unter Eiskühlung 80 ml Bortrichlorid (von der Firma Merck) hinzutropfen, so geht das Tetraphenylzinn unter Erwärmung in Lösung. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden am Rückfluß gekocht, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rest unter Stickstoffatmosphäre bei $145-205^{\circ}\text{C}$ destilliert. Die Ausbeuten des so erhaltenen Phenylbortrichlorides liegen um 45 % des eingesetzten Bortrichlorides (58).

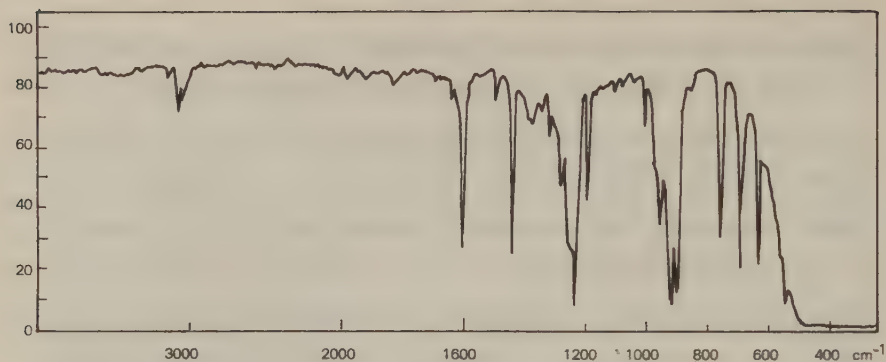


Abbildung Nr.37

Infrarotspektrum des dargestellten Phenylbordichlorides (zwischen NaCl-Fenster).

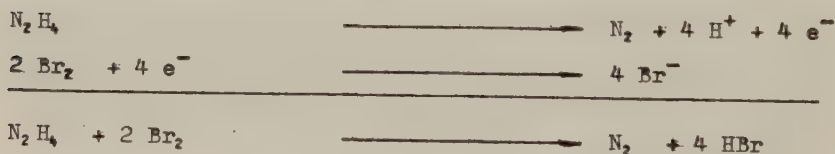
Absolutes Hydrazin (59), (60) wurde durch Entwässern von Hydrazinhydrat in zwei Schritten dargestellt. Zunächst wird 97%iges Hydrazin durch Reaktion mit NaOH erhalten, den man in einem zweiten Reaktionsschritt die restlichen Wassermengen durch Bariumoxid entzieht. Man geht dabei so vor, daß man 100 g Hydrazinhydrat in einem 500 ml Rundkolben mit 140 g 100%igen NaOH etwa eine Stunde bei ca. 100°C am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre kocht. Es bilden sich zwei Phasen, von denen die obere 97%iges Hydrazin enthält. 20 ml davon werden in das Schlenkrohr A (Abbildung Nr.35 - Hydrazinteil) gefüllt, an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und auf -80°C mit einem Methanol/fl. Stickstoff Bad eingefroren. In das Schlenkrohr B der Abbildung Nr.35 werden 40g feingepulvertes Bariumoxid - unter Stickstoffatmosphäre - gefüllt und drei Stunden bei etwa 10^{-4} Torr und 150°C mit einem Magnetührer durchmischt. Der Kolben A mit dem auf -80°C eingefrorenen Hydrazin wurde auf 10^{-4} Torr evakuiert und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach dem Schließen des Anschlusses zur Quecksilberdiffusionspumpe

wurde auch der Bariumoxid-Kolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch Wegnahme der Kühlfalle vom Kolben A, erfolgt Kondensation des Hydrazins auf das Bariumoxid. Das Bariumoxid/Hydrazin Gemisch läßt man auftauen und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das nunmehr entwässerte Hydrazin in einen bei A angebrachten, vorher evakuierten und gewogenen Kolben kondensiert. Zersetzungsprodukte, wie Stickstoff und Wasserstoff, werden während des Kondensationsvorganges ständig durch das Pumpensystem abgesaugt. Die Ausbeuten liegen zwischen 8-10 g wasserfreiem Hydrazin. Die Zersetzung des Hydrazins zu Stickstoff und Wasserstoff kann katalytisch beschleunigt werden und unter explosionsartigem Zerfall ablaufen, daher wurde Hydrazin jeweils nur in kleinen Mengen absolutiert und anschließend in der Kühltruhe bei -20°C aufbewahrt.

2. Spezielle Analysenverfahren

Die Schwefelbestimmung erfolgte gravimetrisch durch Fällung mit Benzidin (53). In Abwandlung der Literaturstelle wurden alle Substanzen mit konz. Salpetersäure versetzt, um den zu bestimmenden Schwefel in die Oxidationsstufe +6 zu überführen. Nach Verkochen der nitrosen Gase wurde mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 25ml 0,1 m Benzidinhydrochloridlösung versetzt. Anschließend wurde Äthanol zugegeben, sodaß die Lösung etwa 35 %ig an Alkohol ist. Zwei Stunden wurde die Lösung mit dem Niederschlag in den Kühlschrank gestellt und über eine G-4-Fritte abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit wenig Äthanol und Äther gewaschen, danach 30 Minuten bei 105°C getrocknet.

Die Hydrazinbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration von Hydrazin mit 0,1 n Kaliumbromatlösung. Diese Titration hängt stark vom Säuregehalt der Lösung ab (52). Optimal für die Geschwindigkeit der Potential-einstellung ist eine 3 - 4 n Salzsäurekonzentration. Bei dieser Konzentration erfolgt die Hydrolyse sehr rasch. Die hydrazinhaltigen Proben - zwischen 4-60 mg - wurden mit 50 ml Salzsäure und 1g Kaliumbromid versetzt, und die Titration am Potentiograph E 436 der Firma Metrohm mit einer Platin- und einer Kalomelelektrode durchgeführt. Dabei spielen sich folgende Reaktionen ab :



Gleichung 20

Dieses Brom stammt aus der gemäß Gleichung 21 ersichtlichen Synproportionierungsreaktion :



Gleichung 21

Insgesamt resultiert die Gleichung :



Gleichung 22

Für die Auswertung wurde auf ein Oxidationsäquivalent bezogen, d.h. $0,1 \times \frac{1}{6} \text{ m KBrO}_3 = 0,1 \text{ n KBrO}_3$

$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n KBrO}_3 \hat{=} 0,8 \text{ mg N}_2\text{H}_4 \hat{=} 0,7 \text{ mg Stickstoff.}$

III Versuchsbeschreibungen

1. Darstellung von phosphorhaltigen Ringsystemen mit
Hydrazin als Ringbaustein
- a) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dithioxo-2,3,5,6-
tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 300 ml siedendes absolutes Chloroform vorgelegt. Dieses wurde über einen Liebigkühler laufend abdestilliert. In zwei Tropftrichtern wurden 3,44g (0,0095 Mol) Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester bzw. 2,16g (0,0095 Mol) Dichlorothiophosphorsäurephenylester in Verdünnung mit jeweils 100ml absolutem Chloroform unter Rühren (Magnetrührer) gleichzeitig zugetropft (Gleichung 8). Bis auf ca. 250 ml wurde abdestilliert, die klare Lösung eine Stunde nachgerührt und das restliche Chloroform am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde am Hochvakuumpumpstand bei Raumtemperatur weiter gereinigt. Aus dem Öl fiel allmählich eine weiße kristalline Substanz aus. Diese wurde abfiltriert und mit wenig Chloroform gewaschen. Aus siedendem Äther wurde umkristallisiert, wobei die nicht löslichen Anteile sofort abfiltriert wurden. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 177-180°C.

Ausbeute an Rohprodukt : 3,18 g = 90,86 % d.Th.

b) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-
1,4-diphospha-cyclohexans

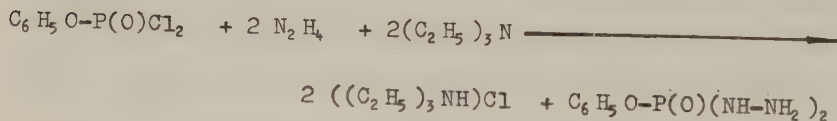
α) Darstellung des Dichlorooxophosphorsäurephenylesters



Gleichung 23

190 g Phenol und 236 g Phosphorylchlorid wurden in einem 1 Liter Kolben 5 Stunden am Rückfluß gekocht bis kein Chlorwasserstoff mehr entsteht (Blasenzähler). Danach wurde eine weitere Stunde gekocht und anschließend im Wasserstrahlvakuum destilliert (Siedetemperatur 135°C bei 16 Torr). Als Hauptfraktion erhält man Ausbeuten von 12 g = 35,55 % d.Th.

β) Darstellung des Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters



Gleichung 24

52,65 g (0,25 Mol) des Dichlorooxophosphorsäurephenylesters wurden in 700 ml abs. THF vorgelegt. Als Chlorwasserstoff-acceptor wurden 55,64 g (2 x 0,25 Mol mit 10% Überschuß) absolutes Triäthylamin hinzugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre, Rühren und Eiskühlung wurden in ca. 2 Stunden 16 g absolutes Hydrazin (2 x 0,25 Mol) in Verdünnung mit 250 ml abs. THF zugetropft. 20 Stunden wurde nachgerührt, der

Triäthylaminhydrochloridniederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Versuche aus Methanol oder Äthanol reinen Dihydrazidooxophosphorsäurephenylester durch Umkristallisation zu erhalten scheiterten und bestätigten die Literaturangaben (33).

Ausbeute an Rohprodukt : 21 g = 41,58% d.Th.

γ) Darstellung des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters

19 g (0,094 Mol) des Dihydrazidooxophosphorsäurephenylesters (Rohprodukt) wurden mit 800 ml abs. THF aufgeschlämmt. Als Chlorwasserstoffacceptor wurden 21 g Triäthylamin (2 x 0,094 Mol mit 10% Überschuß) hinzugefügt. Unter Rühren - in Stickstoffatmosphäre - wurden in ca. 2 Stunden 22,48 g Trimethylchlorsilan (2 x 0,094 Mol mit 10% Überschuß) in Verdünnung mit 50 ml abs. THF zugetropft. Im Reaktionskolben fällt sofort der dickflockige weiße Niederschlag des Triäthylaminhydrochlorides aus. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Petroläther gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es bleibt eine weißlich, dickflüssige Substanz zurück. Am Hochvakuumpumpstand wurde bei 10^{-4} - 10^{-5} Torr mit Hilfe des Säbelkolbens destilliert, wobei bei ca. 40°C geringe Mengen an Nebenprodukt anfallen. Bei bestmöglichem Vakuum setzt sich während der Siedetemperatur zwischen 80-100°C im Säbel ein farbloses Öl ab, welches nochmals zwischen 85-90°C fraktioniert destilliert wurde. Aus diesem Öl scheiden sich nach einigen Tagen weiße Kristalle ab, die innerhalb kurzer Zeit (1 Tag) das Durchkristallisieren des Öles bewirken (Fp. 46°C).

Ausbeute an Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylester : 21 g = 64,15% d.Th.

δ) Darstellung des 1,4-Diphenoxy-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 400 ml siedendes abs. Chloroform vorgelegt. Aus zwei Tropftrichter wurden parallel zum siedenden Chloroform (über einen Liebigkühler wurde das Lösungsmittel laufend abdestilliert) 5 g (0,014 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters und 2,9 g (0,014 Mol) des Dichlorooxophosphorsäurephenylesters, jeweils in Verdünnung mit 50 ml abs. Chloroform, zugetropft. Bis auf ca. 200 ml wurde abdestilliert, über Nacht nachgerührt und anschließend die restlichen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Weitere flüchtige Verunreinigungen wurden über eine Kühlfalle an der HV-Apparatur abgezogen. Das weißlich/gelbe Rohprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert. Diese Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 255°C. Ausbeute an Rohprodukt : 4g = 84,3% d.Th.

c) Versuche zur Darstellung des 1-Phenoxy-1-thioxo-4-phenyl-2,3,5,6-tetraza-1,4-diphospha-cyclohexans

α) Mit dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt

10,91 g (0,05 Mol) des Dihydrazidothiophosphorsäurephenyl-

esters und 8,9 g (0,05 Mol) des Phenyldichlorphosphins, in Verdünnung mit jeweils 200 ml abs. THF, wurden parallel zu einer siedenden Lösung von 11,3 g Triäthylamin in 500 ml abs. THF zugetropft. Es fiel sofort der weiße Niederschlag des Triäthylaminhydrochlorides aus. 40 Stunden wurde nachgerührt, das Hydrochlorid abfiltriert. Danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt ein braunes Öl zurück, welches sich gut in Chloroform löst. Versuche der Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Petroläther oder Cyclohexan) waren nicht erfolgreich. Bei Verwendung von nicht absolutierten Lösungsmitteln entsteht sofort der Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester.

B) Mit dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt

13 g Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester (0,036 Mol) und 7,7 g Phenyldichlorphosphin (0,036 Mol mit 20% Überschuß), in Verdünnung mit jeweils 200 ml Chloroform, wurden parallel zu 800 ml siedendem Chloroform zuge- tropft. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Es wurde 24 Stunden nachgerührt, danach der Niederschlag über eine G 3 Fritte abfiltriert. Das Rohprodukt wurde an der Hoch- vakuumapparatur getrocknet. Dieses Rohprodukt löst sich in Methanol und Dimethylsulfoxid, wenig in Äthanol. Versuche der Umkristallisation scheiterten. Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 141°C.

2. Darstellung von neuartigen Sechsringverbindungen mit Hydrazin, Phosphor und Silicium als Ringbausteinen

- a) Darstellung des 1,1-Dimethyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans
- α) Aus dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester

Es wurden unter Stickstoffatmosphäre zu 400 ml vorgelegtem abs.THF unter Rühren - in Siedehitze des Lösungsmittels - 3,62 g (0,01 Mol) Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester und 1,3 g (0,01 Mol) Dimethylchlorsilan, jeweils gelöst in 60 ml abs.THF, in dem Zeitraum einer Stunde parallel zugetropft. Während des Eintropfens wurde unter vermindertem Druck (12 mm) das Lösungsmittel, sowie sich bildendes Trimethylchlorsilan, laufend abdestilliert. Nach dem Zutropfen entsteht im Reaktionskolben eine leichte Trübung. Ca. 4 Stunden wurde nachgerührt und daran anschließend das Lösungsmittel über eine Kühlfalle am Ölpumpenvakuum abgezogen. Es bleibt eine feste, weiße Substanz zurück, die sich nicht umkristallisieren ließ. Dieses Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt der im Bereich zwischen 140-143°C liegt.

- B) Aus dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester

20 g (0,091 Mol) des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters wurden in 900 ml abs.THF gelöst. 20,06 g Triäthylamin wurden als Chlorwasserstoffacceptor hinzugefügt. Unter Rühren, in

Stickstoffatmosphäre wurden in 2 Stunden 11,74 g (0,091 Mol) Dimethylchlorsilan in Verdünnung mit 80 ml abs. THF zugetropft. Im Reaktionskolben fällt sofort der weiße Niederschlag des Triäthylaminhydrochlorides aus. Bei Raumtemperatur wurde 4 Stunden nachgerührt. Über eine Kugelfritte wurde der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Eine konventionelle Destillation, selbst auf kürzestem Wege - Kolben, Claisen Aufsatz, Spinne, Vakuum - gelang nicht. Erst mit Hilfe des Säbelkolbens und einem Glycerinbad (Ölbadtemperatur 170°C) destilliert bei bestmöglichem Vakuum und einer Destillationstemperatur von 100-110°C ein farblose Öl in den Säbel über, welches sofort durchkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieser Substanz beträgt 70°C.

Ausbeute : 12 g = 48,3% d.Th.

b) Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-thioxo-1-sila-
2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans

α) Aus dem Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäure-
phenylester

9 g (0,025 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und 9,5 g (0,025 Mol mit 50% Überschuß) des Diphenyldichlorsilans, in Verdünnung mit jeweils 100 ml abs. THF, wurden parallel zu 800 ml abs. THF rasch zugetropft. Während des Eintropfens wurde langsam aufgeheizt und dann stetig THF abdestilliert. Das durchaus noch geringe Mengen Lösungsmittel enthaltene zurückbleibende Öl wurde in den

Säbelkolben überführt, und an der Hochvakuumapparatur destilliert. Bei 60°C tritt eine Fraktion auf, die mit dem Fön in eine Kühlfalle kondensiert werden kann. Das Infrarotspektrum identifiziert diese Fraktion als nicht umgesetztes Diphenyldichlorsilan. Bei einer Ölbadtemperatur von 180-190°C und einer Destillationstemperatur von 155-160°C, bei bestmöglichem Vakuum, läßt sich ein farbloses Öl überdestillieren. Dieses Öl erstarrt nach ca. 24 Stunden zu einer festen kristallinen Substanz. Fp. 83°C, Ausbeute : 3,8 g = 38,5 % d.Th.

B) Aus dem Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester

20 g (0,091 Mol) des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters wurden in 800 ml abs. THF gelöst. Als Chlorwasserstoffacceptor wurden 20,06 g Triäthylamin (2 x 0,091 Mol mit 10% Überschuß) hinzugefügt. Unter Rühren - in Stickstoffatmosphäre - wurden in einer Stunde 23,04 g (0,091 Mol) Diphenyldichlorsilan in Verdünnung mit 50 ml abs. THF eingetropft. Drei Stunden wurde intensiv nachgerührt. Der Triäthylaminhydrochlorid danach abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Mit Hilfe eines Säbelkolbens und eines Glycerinbades wurde versucht den öartigen Rückstand zu destillieren. Beim Anlegen des Vakuums schäumt die Substanz im Destillationskolben stark auf. Zwischen 60 und 70°C destilliert eine klare flüssige Fraktion in den Säbel, die leicht mit dem Fön in eine Kühlfalle kondensiert werden kann. Bei 140-150°C geht eine weitere Fraktion in den Säbel über, die zuerst farblos ist aber unmittelbar von einer gelben Fraktion überlagert wird. Die gelbe Fraktion läßt sich IR-spektroskopisch mit Zersetzungsprodukten deuten.

c) Versuch der Darstellung des 1,1-Diphenyl-4-phenoxy-4-oxo-1-sila-2,3,5,6-tetraza-4-phospha-cyclohexans

5 g (0,014 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-oxophosphorsäurephenylesters und 4,2 g (0,014 Mol) des Diphenyldichlorosilans, jeweils in Verdünnung mit 200 ml abs.Dioxan, wurden parallel zu 800 ml siedendem Dioxan zugetropft. 500 ml Lösungsmittel wurden abdestilliert, 3 Stunden nachgerührt und restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand bleibt ein farbloses Öl, welches sich nicht destillieren ließ. Andere Methoden der Reinigung konnten nicht gefunden werden.

3. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters mit Phenylbordichlorid

a) Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt

α) Umsetzung in der Verdünnungsapparatur

20 g Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester (0,055 Mol) und 8,74 g Phenylbordichlorid (0,055 Mol) wurden in 200 ml abs.THF gelöst. Parallel wurden diese in der Cyclisierungsapparatur zu 1,5 Liter siedendem THF zuge-
tropft. Im Reaktionskolben tritt sofort eine gelbe Färbung

auf, es bildet sich jedoch kein Niederschlag. Die Lösung wurde 24 Stunden nachgerührt, dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde mit 400ml Äthanol versetzt und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Die nichtlöslichen Anteile wurden abfiltriert und am Pumpstand getrocknet. Infrarot- und Protonenspektren liefern keinerlei Hinweise auf das gewünschte Ringsystem.

Das Filtrat wurde mit 200 ml Äther versetzt. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, der als Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester identifiziert werden konnte.

B) Umsetzung durch paralleles Zutropfen der Reaktanden unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungsmittels

10 g (0,027 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und 4,7 g (0,027 Mol + 10% Überschuß) des Phenylbordichlorides wurden jeweils in 200 ml abs. Chloroform gelöst. Parallel wurden diese beiden Lösungen zu 800 ml siedendem Chloroform zugetropft, wobei das Lösungsmittel laufend abdestilliert wurde. Der Vorgang wurde in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Während des Zutropfens tritt sofort eine weiße Trübung auf (Dauer des Zutropfens 2 Stunden). Bis auf 250 ml wurde abdestilliert, die Suspension 3 Stunden nachgerührt und dann über eine G 3 Fritte filtriert. Der Rückstand mit wenig Äther gewaschen und am Pumpstand getrocknet. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, es bleiben nur geringfügige Mengen an öligen Bestandteilen zurück. Das Rohprodukt (Niederschlag) wurde mit wenig heißem Äthanol behandelt, die nichtlöslichen Anteile abfiltriert.

Über Nacht fallen aus der Lösung (Kühlschrank) weiße, blättrige Kristalle aus. Diese wurden über eine G 3 Fritte abfiltriert und am Pumpstand getrocknet. Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 116°C , Ausbeute 1,8 g = 22,0% d.Th.

b) Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester als Ausgangsprodukt

20 g (0,091 Mol) des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters wurden in 800 ml abs.THF gelöst. Als Chlorwasserstoffacceptor wurden 20,06 g ($2 \times 0,091$ Mol + 10% Überschuß) hinzugefügt. Unter Rühren wurden in Stickstoffatmosphäre in einer Stunde 15,90 g (0,091 Mol + 10% Überschuß) Phenylbordichlorid in Verdünnung mit 50 ml abs.THF zugetropft. 4 Stunden wurde intensiv nachgerührt, der Triäthylaminhydrochloridniederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und flüchtige Verunreinigungen am Pumpstand abgezogen. Es bleibt ein brauner schmieriger Rückstand zurück, der sich gut in Chloroform und Methanol löst. Versuche der Umkristallisation aus diesen Lösungsmitteln und Äthanol waren nicht erfolgreich.

4. Umsetzungen des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters mit Sulfurylchlorid

a) Mit Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester im Überschuß

17,3 g (0,0478 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und 5,4 g (0,04 Mol) Sulfurylchlorid in Verdünnung mit jeweils 250 ml abs.Dioxan wurden im Zeitraum von 2 Stunden parallel zu siedendem Dioxan zugetropft. Das Lösungsmittel wurde laufend im schwachen Stickstoffstrom abdestilliert. Während des Eintropfens wurde 1 Liter Lösungsmittel abdestilliert. Es bildet sich allmählich eine grüne bis gelbe Färbung der Suspension, die sich mit fortschreitender Destillation braun bis schwarz färbte. Über Nacht wurde nachgerührt, am nächsten Tag weitere 500 ml Dioxan abdestilliert. Der feste, harzartige Rückstand wurde abfiltriert und am Pumpstand getrocknet. Es war nicht möglich von dieser Substanz einen Schmelzpunkt zu bestimmen. Beim Stehenlassen an der Luft verändert sich die Substanz nicht, sodaß eine weitere Untersuchung wenig sinnvoll war. Aus dem Filtrat konnte nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ebenfalls nur eine schwarze, harzartige Substanz gewonnen werden.

b) Mit Sulfurylchlorid im Überschuß

14,32 g (0,0395 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und 6,75 g (0,05 Mol) frisch destilliertes Sulfurylchlorid wurden in Verdünnung mit jeweils 250 ml abs.Dioxan zu siedendem Dioxan zugetropft. Es wurde bei ca.60°C unter vermindertem Druck(30 Torr) laufend Dioxan über eine Kolonne abdestilliert. In der Vorlage sammelt sich Trimethylchlorsilan an, erkennbar an der leichten Trübung des abdestillierten Lösungsmittels. 24 Stunden wurde nachgerührt, der weiße Niederschlag abfiltriert

und am Hochvakuumumpstand getrocknet. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Es bleiben geringe Mengen an gelben, viskosen Ölen zurück. Der Niederschlag wurde in Äthanol gelöst. Nach einiger Zeit fallen weiße Kristalle aus. Diese wurden am Hochvakuumumpstand getrocknet.

c) Mit äquimolaren Mengen

12,07 g (0,033 Mol) des Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylesters und 4,4 g (0,033 Mol) Sulfurylchlorid wurden in Verdünnung mit jeweils 50 ml abs. Chloroform in siedenden Chloroform (800 ml) parallel zugetropft. Das Lösungsmittel wurde laufend abdestilliert. In der Siedehitze des Chloroforms fiel ein weißer Niederschlag aus. Der größte Teil des Chloroforms wurde abdestilliert und über Nacht die Suspension nachgerührt. Restliche Lösungsmittel wurden zuerst abdestilliert und dann am Ölpumpenvakuum abgezogen. Die leicht schmierige Substanz löst sich weitgehend in Methanol, die nichtlöslichen Anteile wurden abfiltriert. Methanol wurde langsam mit Hilfe einer Ölpumpe in eine Kühlfalle kondensiert. Es bleibt eine weiße kristalline Substanz zurück, die mit Chloroform versetzt eine Stunde kräftig gerührt wurde. Die halbfesten, sehr viskosen Anteile wurden abfiltriert und in Methanol gelöst. Aus dem Chloroformfiltrat wurden nur gelbe, ölige Rückstände isoliert. Die halbfesten, viskosen Anteile wurden am Hochvakuumumpstand getrocknet. Versuche der Umkristallisation waren nicht erfolgreich.

Ausbeute : 1,5 g = 16,2 % d.Th.

C. Literaturverzeichnis

- 1) J.Liebig, F.Wöhler
Ann.Chem., 11, 135 (1834)
- 2) A.Gregory
J.Pharm., 21, 315 (1835)
- 3) H.Soubeiran
Ann.Chim.Phys., 67, 96 (1838)
- 4) C.G.Lindboom
Chem.Ber., 8, 122 (1875)
- 5) A.Glatzel
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Vo. 1, No.3, S.181 (1911)
- 6) H.Wichelhaus
Ber.dtsch.chem.Ges., 3, 163 (1870)
- 7) N.H.Stokes
Am.Chem.J., 18, 629, 780 (1896)
- 8) N.H.Stokes
Am.Chem.J., 17, 275 (1895)
- 9) N.H.Stokes
Am.Chem.J., 19, 782 (1897)
- 10) A.Michaelis
Ann.Chem., 326, 149 (1903)
- 11) W.Dilthey
Chem.Ber., 38, 4132 (1905)
- 12) F.S.Kipping
J.Chem.Soc., 101, 2125 (1912)
- 13) F.S.Kipping, R.Robison
J.Chem.Soc., 105, 485 (1914)

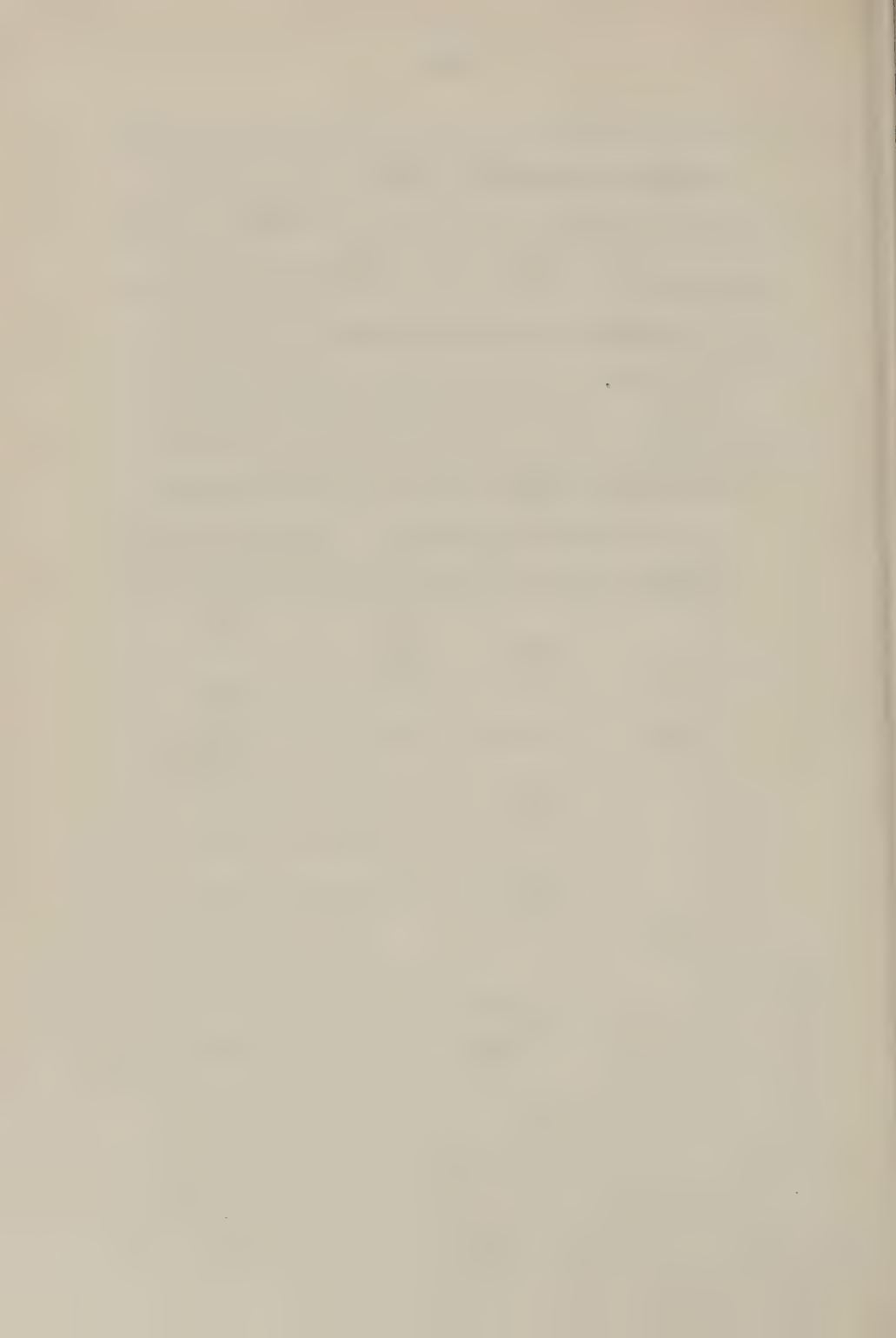
- 14) A.Stock, E.Pohland
Chem.Ber., 59, 2215 (1926)
- 15) A.Stock, R.Wierl
Z.Anorg.Allgem.Chem., 203, 228 (1931)
- 16) W.Autenrieth, W.Meyer
Ber.dtsch.chem.Ges., 58, 848 (1925)
- 17) H.Tolkmith, E.C.Britton
J.org.Chem., 24, 705 (1959)
- 18) K.Niedenzu, H.Beyer, J.W.Dawson
Inorg.Chem., 1, 738 (1962)
- 19) M.V.George, D.Wittenberg, H.Gilman
J.Amer.chem.Soc., 81, 361 (1959)
- 20) H.Niederprüm, U.Wannagat
Z.anorg.allg.Chem., 311, 270 (1961)
- 21) U.Engelhardt
Habilitationsschrift Freie Universität Berlin (1970)
- 22) H.Nöth, W.Regnet
Chem.Ber., 102, 167 (1969)
- 23) U.Engelhardt
Z.Naturforschg., 24b, 254 (1969)
- 24) W.Autenrieth, O.Hildebrandt
Ber.dtsch.chem.Ges., 31, 1094 (1898)
- 25) W.Strecker, H.Heuser
Ber.dtsch.chem.Ges., 57, 1364 (1924)
- 26) L.Steger
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1973)
- 27) Richtsätze für die Nomenklatur der Anorg.Chemie,
Anorg.Nomenklatur - Kommission der Intern.Union

- für Reine und Angew.Chemie (IUPAC),
Chem.Ber., 7, XLVII (1959)
- 28) A.M.Patterson, L.T.Cappel, D.F.Walker
The Ring Index, J.Amer.chem.Soc., 82, 5551 (1960)
- 29) I.Haiduc
The Chemistry of Inorganic Ring Systems,
Wiley Interscience, London, New York (1970)
- 30) Ring Index, Chem.Abstr., 68, 30 th June (1968)
The Ring Index, 2nd Edit.Amer.chem.Soc. (1960)
J.Amer.chem.Soc., 82, 5551 (1960)
- 31) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
8.Auflage, Band Silicium, Teil C
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1959
- 32) U.Engelhardt
Z.Naturforschg., 28b, 357 (1973)
- 33) L.F.Audrieth, R.Gher, W.C.Smith
J.org.Chemistry, 20, 1289 (1955)
- 34) U.Wannagat, F.Höfler, H.Bürger
Angew.Chem., 96, 2034 (1965)
- 35) H.Bürger
Organom.Chem.Rev., A3, 425 (1968)
- 36) A.R.Katritzky, J.K.Lagowski
Chemie der Heterocyclen
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968
- 37) S.S.Hecht, F.D.Greene
Amer.chem.Soc., 89, 6761 (1967)
- 38) J.W.Timberlake, M.L.Hodges
J.Amer.chem.Soc., 95, 634 (1973)

- 39) D.Nölle, H.Nöth
Z.Naturforschg., 27b, 1425 (1972)
- 40) W.Regnet, H.Nöth
Chem.Ber., 102, 2241 (1969)
- 41) U.Wannagat, E.Bogusch
Inorg.Nucl.Chem.Letters Vol.1, 13 (1965)
- 42) O.Scherer
Organometal.Chem.Rev., A3, 281 (1968)
- 43) H.Nöth, W.Regnet
Angew.Chem., 74, 943 (1962)
- 44) P.Fritz, K.Niedenzu, J.W.Dawson
Inorg.Chem., 4, 886 (1964)
- 45) K.H.Linke, H.Lingmann, R.Bimczok, J.Göhausen, D.Skupin
Angew.Chem., 82, 954 (1970)
- 46) U.Engelhardt
Z.Naturforschg., 24b, 1486 (1969)
- 47) Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis
ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure
studied by means of elektron spectroscopie
Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB
Uppsala 1967
- 48) S.D.Brewer, C.P.Haber
J.Amer.chem.Soc., 70, 3888 (1948)
- 49) U.Wannagat, E.Bogusch, F.Höfler
J.Organometal.Chem., 7, 203 (1967)
- 50) U.Wannagat
Angew.Chem., 77, 626 (1965)
- 51) M.Schlingmann
Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1974

- 52) F.Jancik, O.Cinkova, J.Körth
Z.anal.Chem., 176, 153 (1960)
- 53) G.Gottschalk, P.Dehmel
Z.anal.Chem., 155, 251 (1957)
- 54) L.J.Bellamy
The Infrared Spectra of Complex Molecules
Chapman and Hall, London 1975
- 55) D.H.Williams, I.Fleming
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Thieme Verlag, Stuttgart 1968
- 56) X-Ray Diffraction Tables
Southern Illinois University Press 1966
- 57) U.Engelhardt, L.Steger
Z.Naturforschg., 30b, 634 (1975)
- 58) K.Niedenzu, J.W.Dawson
Inorg.Nucl.Chem.Letters Vol.82, 4223 (1960)
- 59) H.Bock
Z.anorg.Chem., 293, 264 (1958)
- 60) H.Bock, G.Rudolph
Z.anorg.Chem., 311, 117 (1967)
- 61) R.Klement, O.Koch
Chem.Ber., 87, 333 (1954)
- 62) H.W.Roesky, O.Glemser, D.Borman
Chem.Ber., 99, 1589 (1966)
- 63) H.W.Roesky
Chemiker Zeitung
98.Jahrgang, Nr.3 (1974)
- 64) R.J.Gillespie, R.S.Nyholm
Quart.Rev., 11, 339 (1957)

- 65) R.J.Gillespie
J.Chem.Educ., 40, 295 (1963)
- 66) L.C.D.Groenweghe, J.H.Payne, J.R.Van Wazer
J.Am.chem.Soc., 82, 5305 (1960)
- 67) N.Muller, P.C.Lauterbur, J.Goldensen
J.Am.chem.Soc., 78, 3557 (1956)
- 68) K.Moldritzer
J.Inorg. and Nuclear Chem., 22, 19 (1962)
- 69) E.Fluck
Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung
in der Anorganischen Chemie,
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963



Mein Lebenslauf,

am 30. September 1941 wurde ich in Erfurt/Thüringen als Sohn des Uhrmachermeisters Fritz Steger und dessen Ehefrau Christa geb. Heym, als drittes von vier Kindern geboren. 48-56 besuchte ich in Erfurt die Grundschule, 56-58 die Mittelschule. Am 1.9.58 trat ich meine Lehre als Gummifacharbeiter im Gummikombinat Thüringen an. Parallel dazu besuchte ich die Abendoberschule in Gotha, die ich 1960 mit der Reifeprüfung abschloß. Im Juli 61 bat ich um Aufnahme in die Bundesrepublik. 62 besuchte ich den Vorstudienkurs in Berlin-Tiergarten zur Anerkennung des Ost-Abiturs. 62 heiratete ich die Techn. Zeichnerin Monika Spindler. Am 18.6.63 wurde mein Sohn André, am 1.12.69 meine Tochter Jessica geboren. Das Chemiestudium beendete ich am 24.5.73 mit der Diplomarbeit "Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester - ein neues Zwischenprodukt für die Synthese anorganischer Heterocyclen" an der Freien Universität Berlin. Vom 1.4.73 - 15.11.73 war ich als studentische Hilfskraft, vom 15.11.73 - 15.4.75 als wissenschaftlicher Assistent an der Freien Universität Berlin tätig. Seit 15.4.75 bin ich bei der Firma Metzeler-Kautschuk AG/Werk München als "Chemiker für die Entwicklung" tätig.

München, am 10.6.76

